

**THIS PAGE IS INSERTED BY OIPE SCANNING  
AND IS NOT PART OF THE OFFICIAL RECORD**

### **Best Available Images**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

**BLACK BORDERS**

**TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT**

**BLURRY OR ILLEGIBLE TEXT**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLORED PHOTOS HAVE BEEN RENDERED INTO BLACK AND WHITE**

**VERY DARK BLACK AND WHITE PHOTOS**

**UNDECIPHERABLE GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE THE BEST AVAILABLE  
COPY. AS RESCANNING *WILL NOT*  
CORRECT IMAGES, PLEASE DO NOT  
REPORT THE IMAGES TO THE  
PROBLEM IMAGE BOX.**

AA

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2001年9月7日 (07.09.2001)

PCT

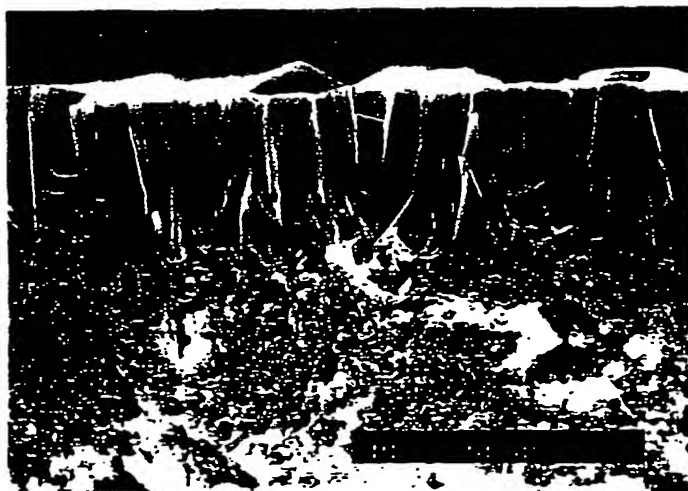
(10) 国際公開番号  
WO 01/64583 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 39/04 (TOMITA, Toshihiro) [JP/JP]. 中村 真二 (NAKA-MURA, Shinji) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/01562
- (22) 国際出願日: 2001年3月1日 (01.03.2001) (74) 代理人: 渡邊一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (30) 優先権データ:  
特願2000-57453 2000年3月2日 (02.03.2000) JP  
特願2001-40532 2001年2月16日 (16.02.2001) JP  
特願2001-40598 2001年2月16日 (16.02.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 富田俊弘
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: ZEOLITE FORMED PRODUCT, ZEOLITE LAMINATE INTERMEDIATE, ZEOLITE LAMINATE COMPOSITE AND METHOD FOR THEIR PREPARATION

(54) 発明の名称: ゼオライト成形体、ゼオライト積層中間体、ゼオライト積層複合体及びそれらの製造方法



(57) Abstract: A porous zeolite formed product comprising a zeolite, characterized in that, in the preparation thereof, a tetrapropyl ammonium ion and a silica sol are used in a mole ratio (TPA/SiO<sub>2</sub>) of 0.015 to 0.08, and it has completely crystallized, or in that, in the preparation thereof, a tetrapropyl ammonium ion and a silica sol are used in a mole ratio (TPA/SiO<sub>2</sub>) of 0.02 to 0.12, and it is in the course of crystallization. A porous zeolite formed product characterized in that it has an average grain diameter of 1.0 μm or more and a flexural strength of 1.5 Mpa or more, and exhibits a pressure difference between supply side and permeation side of 1.0 atm or less for a product having a thickness of 1.8 mm, as measured at an amount of permeation of helium of 10 ml/cm<sup>2</sup> · min. A porous zeolite formed product characterized in that, in the observation of the fine structure of a rupture plane, the area of the part wherein individual grains are clearly observed due to

intergranular fracture accounts for 70 % or more of the total area of the rupture plane. In addition of the above, a zeolite laminate having one of the above formed products and, laminated thereon, a film comprising the same or similar zeolite.

[続葉有]



WO 01/64583 A1

BEST AVAILABLE COPY



添付公開書類:  
一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

ゼオライトからなる多孔質のゼオライト成形体であって、原料段階でのテトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) とシリカゾルとの配合割合 (TPA / SiO<sub>2</sub>) がモル比で0.015~0.08であり、かつ完全に結晶化したゼオライトからなるゼオライト成形体。又は、原料段階でのTPA / SiO<sub>2</sub>がモル比で0.02~0.12であり、かつ結晶化途上のゼオライトからなるゼオライト成形体。

平均粒子径が1.0 μm以上、曲げ強度が1.5MPa以上、かつ、その肉厚を1.8mmとしたときの、ヘリウムガスの透過量10ml/cm<sup>2</sup>・minにおける供給側圧力と透過側圧力との差が、1.0気圧以下であるゼオライト成形体。

成形体の破断面の微構造観察において、ゼオライト成形体を構成する粒子のうち、粒界破壊することにより個々の粒子が明瞭に観察される部分の面積が、全破断面積の70%以上であるゼオライト成形体。

及び、上記成形体上に、更に、同一、又は類似のゼオライト膜を積層したゼオライト積層体。

## 明細書

ゼオライト成形体、ゼオライト積層中間体、ゼオライト積層複合体及びそれらの製造方法

### 技術分野

本発明は、ゼオライト成形体、ゼオライト積層中間体、ゼオライト積層複合体及びそれらの製造方法に関する。さらに詳しくは、クラックを発生させることなくその上にゼオライト膜を形成かつ維持し得るとともに、分子ふるい膜等のガス分離膜や浸透気化膜として用いた場合、圧力損失の減少及び機械的強度の維持向上のいずれをも満足するゼオライト成形体、このゼオライト成形体上に鋳型剤を含有するゼオライト膜を積層したゼオライト積層中間体、このゼオライト積層中間体を仮焼して形成したゼオライト積層複合体及びそれらの効率的な製造方法に関する。

### 背景技術

近年、ゼオライトからなる粒子から構成されたゼオライト成形体は、触媒、触媒担体、吸着剤等に広く用いられるようになってきている。また、多孔質のセラミックスや金属等の上にゼオライト膜を積層、形成したゼオライト積層複合体は、分子ふるい膜（ガス分離膜、浸透気化膜）に用いられるようになってきている。このような状況に伴い、種々の多孔質基体を用いたゼオライト積層複合体及びそれらの製造方法が提案されている。

例えば、ゼオライト膜の基体として、ガラス、ムライト、コーディエライト系セラミックス、アルミナ、シリカ等を用いる方法、また、金属その他の基材に無機質を被覆したもの等を用いる方法が提案されている（特開昭59-213615号公報）。

また、かご型ゼオライトの薄膜を金属、無機物又は高分子物質の多孔質支持体の一表面に合体してなる複合体が提案されている（特開昭60-28826号公報）。その中で、支持体としては、特に、ゲル物質と親和性の高いものを用いることが好ましいことが提案され、具体的には、コーニンググラスワークス社製の商

品名：No. 7930又は一般にバイコールガラスと称されるものを用いることが特に好ましいことが提案されている。

また、基体としてのモノリシックセラミック支持体の表面にゼオライトを結晶化する方法に関するもので、45-4質量%シリカ、8-45質量%アルミナ、及び7-20質量%マグネシアからなる酸化物組成を有するモノリシック支持体が提案され（特開平1-148771号公報）、具体的には、きん青石、ガラス、又はガラスセラミックの焼結モノリシック支持体が提案されている。

また、A型又はフォージャサイト型ゼオライト膜の製造方法に関するもので、酸化けい素を主成分とする物質からなる基板を用いる方法が提案されている（特開平6-32610号公報）。この方法は、ゼオライト膜の基板への密着性が悪い問題を改善することを目的とするものであり、基板自体としてゼオライト膜の原料を用い、かつその構成上基板表面がゼオライト膜化されることになるため、合成と添着を同時に進行させることができ、工程を簡略化することができる。具体的には、ほうけい酸ガラス、石英ガラス、シリカアルミナ、ムライト等からなる基板が提案されている。

また、担持ゼオライト膜の生成方法及び得られた膜に関するもので、担体として、アルミナ、ジルコニア又は酸化チタンをベースとするセラミック物質、金属、炭素、シリカ、ゼオライト、粘土及びポリマーからなる群から選ばれる無機、有機又は混合物質からなるものが提案されている（特開平9-173799号公報）。

また、ゼオライト化処理を施される多孔質セラミック基体が、所定寸法の多くの内部孔を備え、5MPa以上の圧縮破壊強度を有するゼオライト多孔質体が提案されている（特開平11-292651号公報）。

このように、従来から、基体上にゼオライト膜を積層、形成してなる種々のゼオライト積層複合体が提案されているが、これらの複合体においては、次のような問題がある。

すなわち、第16図に示すように、ゼオライトの熱膨張係数は200℃ぐらいまでは非常に小さい値であるが、その後高温になると負の係数を示すという、非常に複雑な挙動をする。このため、ゼオライト膜を200℃を超える温度で使用する場合には、基体、例えば、アルミナ質基体との熱膨張差が極端に大きくなり、

ゼオライト膜に熱応力によるクラックを生ぜしめることになる。

また、ゼオライト膜の種類によっては、合成時に鑄型剤又は結晶化促進剤を添加する必要があるものがある。鑄型剤入りのゼオライト膜は500℃程度で仮焼して鑄型剤を除去するが、第17図のMFI型ゼオライトの熱膨張曲線に示すように、鑄型剤入りのゼオライト膜の熱膨張挙動（第17図の仮焼前の熱膨張曲線）は鑄型剤なしのゼオライト膜の熱膨張挙動（第17図の仮焼後の熱膨張曲線）とは極端に異なることから、例えば、アルミナ質基体等の基体との熱膨張差が極端に大きくなり、仮焼時においてゼオライト膜に熱応力によるクラックが生じることになる。

このような問題に対しては、上述の従来の特用例では十分な対応をすることができなかった。

また、基体とゼオライト膜とを二層構造としたものとして、所定厚さの実質的にモレキュラーシーブ結晶のみで形成されたマクロ多孔質層と、所定厚さ及び所定細孔有効径の実質的にマクロ多孔質層の材質と同一種類のモレキュラーシーブ結晶のみで形成された分子分離用の上層とからなる非対称な膜（特表平7-505333号公報）、担体、中間層及び上層の3層からなり、中間層及び上層が所定の結晶性モレキュラーシーブを含有する構造（特表平11-511685号公報）、及び鑄型剤を含有するゼオライトゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を被覆した後仮焼して膜と基体から同時に鑄型剤を除去するゼオライト複合膜（国際公開番号WO00/23378）が提案されている。これらの膜や構造は、細孔のサイズを正確に調節することができ、また、クラックの発生を有効に防止することができる等の面において、それぞれ優れたものである。

しかしながら、前述の基体から同時に鑄型剤を除去するゼオライト複合膜（国際公開番号WO00/23378）で得られるゼオライトゼオライト成形体は、その元となる原料（乾燥ゲル）を、シリカゾルとテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）との調製液を攪拌混練することにより得ているため、得られる乾燥ゲルは、粒子径の大きさの不均質、乾燥状態の不均質等を生じやすいことから、結晶化処理後の微構造においてゼオライト粒子に粗密部分や脱粒部分を生じやすく、必ずしも十分に満足し得るものではなかった。

また、乾燥ゲル中にテトラプロピルアンモニウム (TPA) のような鋳型剤を予め分散させ、これを水蒸気処理でゼオライトに転換させる方法に関しては、乾燥ゲルの作製工程として、従来、ゲルと鋳型剤との混合液を、それらが乾燥するまで攪拌することが必要であると考えられていたことから、ゲルと鋳型剤との混合液を 80℃程度に加熱し水分を蒸発させた後に十分な乾燥が実現するまで攪拌 (混練) を継続する工程が一般的に採用されてきた (N. Jappara, Q. Xia, and T. Tatsumi, *J. Catal.* 180, 132-141 (1998)、R. Bandyopadhyay et al., *Micropor. Mater.* 32 (1999) 81-91、松方正彦, P. R. H. Prasad Rao, 上山惟一, 第11回ゼオライト研究発表会講演予稿集, A22, 松山 (1995)、松方正彦, P. R. H. Prasad Rao, 第12回ゼオライト研究発表会講演予稿集, A18, 上智 (1996)、P. R. Hari Prasad Rao & M. Matsukata, *Chem. Commun.* (1996) p1441-1442、P. R. Hari Prasad Rao, K. Ueyama, M. Matsukata, *Appl. Catal. A: General* 166 (1998) 97-103等)。

しかし、このような乾燥ゲルの作製工程を含む方法は工程が煩瑣になり量産化に適するものではなく、また、得られる乾燥ゲルは、上述の国際公開番号WO 00/23378における場合と同様に、粒子径の大きさの不均質、乾燥状態の不均質等を生じやすいことから、結晶化処理後の微構造においてゼオライト粒子に粗密部分や脱粒部分を生じやすく必ずしも十分に満足し得るものではなかった。

また、これらの膜や構造 (ゼオライト積層複合体) を分子ふるい膜等のガス分離膜や浸透気化膜として用いる場合には、膜や基体内を気液が通過する時の圧力損失を減少させて、その使用効率を向上させる必要がある。圧力損失を減少させるために圧力損失の増加をもたらす原因となる基体の粒子の緻密部分を減少させたり、基体の粒子寸法を大にすると、ゼオライト膜を支持する基体としての機械的強度が低下する (基体における圧力損失の減少と機械的強度の向上とは二律背反の関係にある) ことから、圧力損失の減少と機械的強度の維持向上のいずれをも満足するものを得るのは極めて困難であり、そのようなものは未だ得られてい

ないのが現状である。

本発明は上述の問題に鑑みてなされたものであり、クラックを発生させることなくその上にゼオライト膜を形成かつ維持し得るとともに、分子ふるい膜等のガス分離膜や浸透気化膜として用いた場合、圧力損失の減少及び機械的強度の維持向上のいずれをも満足するゼオライト成形体、このゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を積層したゼオライト積層中間体、ゼオライト積層中間体を仮焼して形成したゼオライト積層複合体及びそれらの効率的な製造方法を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

上述の目的を達成するため、本発明によって、以下のゼオライト成形体、ゼオライト積層中間体、ゼオライト積層複合体及びそれらの製造方法が提供される。

〔1〕 ゼオライトからなる多孔質のゼオライト成形体であって、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) とシリカゾルとの配合割合 (TPA/SiO<sub>2</sub>) がモル比で0.015~0.08であり、かつ完全に結晶化したゼオライトからなることを特徴とするゼオライト成形体。

〔2〕 ゼオライトからなる多孔質のゼオライト成形体であって、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) とシリカゾルとの配合割合 (TPA/SiO<sub>2</sub>) がモル比で0.02~0.12であり、かつ結晶化途上のゼオライトからなることを特徴とするゼオライト成形体。

〔3〕 前記〔1〕又は〔2〕に記載のゼオライト成形体が鑄型剤を含有するものであり、その上に同一又は類似の組成の鑄型剤を含有するゼオライト膜が積層されてなることを特徴とするゼオライト積層中間体。

〔4〕 前記〔3〕に記載のゼオライト積層中間体を仮焼して前記ゼオライト成形体及び前記鑄型剤を含有するゼオライト膜から前記鑄型剤を除去することにより形成された、前記ゼオライト成形体上に前記ゼオライト膜が積層されてなることを特徴とするゼオライト積層複合体。

〔5〕 テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) とシリカゾルとの配合割合 (TPA/SiO<sub>2</sub>) がモル比で0.015~0.08であり、かつ完全に結晶



化したゼオライトからなるとともに、鑄型剤を含有するゼオライト成形体の上に、同一又は類似の組成のゼオライト膜を積層した後仮焼して、前記ゼオライト膜及び前記ゼオライト成形体から同時に鑄型剤を除去し、前記ゼオライト成形体上に前記ゼオライト膜を積層したゼオライト積層複合体を得ることを特徴とするゼオライト積層複合体の製造方法。

〔6〕 テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) とシリカゾルとの配合割合 (TPA/SiO<sub>2</sub>) がモル比で 0.02~0.12 であり、かつ結晶化途上のゼオライトからなるとともに、鑄型剤を含有するゼオライト成形体上に、同一又は類似の組成のゼオライト膜を積層した後仮焼して、前記ゼオライト膜及び前記ゼオライト成形体から同時に鑄型剤を除去し、前記ゼオライト成形体上に前記ゼオライト膜を積層したゼオライト積層複合体を得ることを特徴とするゼオライト積層複合体の製造方法。

〔7〕 ゼオライトからなる多孔質のゼオライト成形体であって、

平均粒子径が 1.0 μm 以上、曲げ強度が 1.5 MPa 以上、かつ、その肉厚を 1.8 mm としたときの、ヘリウムガスの透過量 10 ml/cm<sup>2</sup>・min における供給側圧力と透過側圧力との差が、1.0 気圧以下であることを特徴とするゼオライト成形体。

〔8〕 前記〔7〕に記載のゼオライト成形体が鑄型剤を含有するものであり、その上に同一又は類似の組成の鑄型剤を含有するゼオライト膜が積層されてなることを特徴とするゼオライト積層中間体。

〔9〕 前記〔8〕に記載のゼオライト積層中間体を仮焼して前記ゼオライト成形体及び前記鑄型剤を含有するゼオライト膜から前記鑄型剤を除去することにより形成された、前記ゼオライト成形体上に前記ゼオライト膜が積層されてなることを特徴とするゼオライト積層複合体。

〔10〕 シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液及びテトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) を、これらのテトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) の全量に対するテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 及びテトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) のそれぞれの配合割合 [TPAOH/(TPAOH+TPABr)]

r)、及び $\text{TPABr} / (\text{TPAOH} + \text{TPABr})$ が、0～99モル%及び100～1モル%となるように調整して添加し、得られた調製液を混練して乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化处理することを特徴とするゼオライト成形体の製造方法。

[11] シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を添加し、得られた調製液を噴霧して、乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化处理することを特徴とするゼオライト成形体の製造方法。

[12] シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液及びテトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) を、これらのテトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) の全量に対するテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 及びテトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) のそれぞれの配合割合  $[\text{TPAOH} / (\text{TPAOH} + \text{TPABr})]$ 、及び $\text{TPABr} / (\text{TPAOH} + \text{TPABr})$ が、0～99モル%及び100～1モル%となるように調整して添加し、得られた調製液を混練して乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化处理して、ゼオライト成形体を得、得られた前記ゼオライト成形体を前記調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬して、水熱合成して、前記ゼオライト成形体上に鋳型剤を含有するゼオライト膜を形成して、前記ゼオライト成形体と前記鋳型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成することを特徴とするゼオライト積層中間体の製造方法。

[13] シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を添加し、得られた調製液を噴霧して乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化处理して、ゼオライト成形体を得、得られた前記ゼオライト成形体を前記調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬して、水熱合成して、前記ゼオライト成形体上に鋳型剤を含有するゼオライト膜を形成して、前記ゼオライト成形体と前記鋳型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成することを特徴とするゼオライト積層中間体の製造方法。

[14] シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液及びテトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) を、これらのテトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) の全量に対するテトラプロピルア

ンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 及びテトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) のそれぞれの配合割合  $[TPAOH / (TPAOH + TPABr)]$  が、0～99モル%及び100～1モル%となるように調整して添加し、得られた調製液を混練して乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化处理して、ゼオライト成形体を得、得られた前記ゼオライト成形体を前記調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬して、水熱合成して、前記ゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成して、前記ゼオライト成形体と前記鑄型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成するとともに、この積層体を仮焼して鑄型剤を同時に除去することを特徴とするゼオライト積層複合体の製造方法。

[15] シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を添加し、得られた調製液を噴霧して乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化处理して、ゼオライト成形体を得、得られた前記ゼオライト成形体を前記調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬して、水熱合成して、前記ゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成して、前記ゼオライト成形体と前記鑄型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成するとともに、この積層体を仮焼して鑄型剤を同時に除去することを特徴とするゼオライト積層複合体の製造方法。

[16] ゼオライトからなる粒子から構成された多孔質のゼオライト成形体であって、成形体の破断面の微構造観察において、前記ゼオライト成形体を構成する粒子のうち粒界破壊することにより個々の粒子が明瞭に観察される部分（健全部）の面積が、全破断面積の70%以上を占有することを特徴とするゼオライト成形体。

[17] 前記[16]に記載のゼオライト成形体が鑄型剤を含有するものであり、その上に同一又は類似の組成の鑄型剤を含有するゼオライト膜が積層されてなることを特徴とするゼオライト積層中間体。

[18] 前記[17]に記載のゼオライト積層中間体を仮焼して前記ゼオライト成形体及び前記鑄型剤を含有するゼオライト膜から前記鑄型剤を除去することにより形成された、前記ゼオライト成形体上にゼオライト膜が積層されてなるこ

とを特徴とするゼオライト積層複合体。

〔19〕 シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) と前記シリカゾルとの配合割合 (TPA/SiO<sub>2</sub>) がモル比で0.015～0.08となるように添加し、得られた調製液を混練して乾燥し、得られた乾燥ゲルを湿式粉碎し、得られたスラリーを噴霧して、乾燥し、得られた乾燥ゲル造粒物を成形、結晶化処理することを特徴とするゼオライト成形体の製造方法。

〔20〕 シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) と前記シリカゾルとの配合割合 (TPA/SiO<sub>2</sub>) がモル比で0.015～0.08となるように添加し、得られた調製液を噴霧して、乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化処理することを特徴とするゼオライト成形体の製造方法。

〔21〕 シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) と前記シリカゾルとの配合割合 (TPA/SiO<sub>2</sub>) がモル比で0.015～0.08となるように添加し、得られた調製液を混練して乾燥し、得られた乾燥ゲルを湿式粉碎し、得られたスラリーを噴霧、乾燥し、乾燥ゲル造粒物を成形、結晶化処理して、ゼオライト成形体を得、得られた前記ゼオライト成形体を前記調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬し、水熱合成して、前記ゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成して、前記ゼオライト成形体と前記鑄型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成することを特徴とするゼオライト積層中間体の製造方法。

〔22〕 シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) と前記シリカゾルとの配合割合 (TPA/SiO<sub>2</sub>) がモル比で0.015～0.08となるように添加し、得られた調製液を噴霧して、乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化処理して、ゼオライト成形体を得、得られた前記ゼオライト成形体を前記調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬し、水熱合成して、前記ゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成して、前記ゼオライト成形体と前記鑄型剤

を含有するゼオライト膜との積層体を形成することを特徴とするゼオライト積層中間体の製造方法。

[23] シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) と前記シリカゾルとの配合割合 (TPA/SiO<sub>2</sub>) がモル比で0.015~0.08となるように添加し、得られた調製液を混練して乾燥し、得られた乾燥ゲルを湿式粉碎し、得られたスラリーを噴霧、乾燥し、得られた乾燥ゲル造粒物を成形、結晶化処理して、ゼオライト成形体を得、得られた前記ゼオライト成形体を前記調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬し、水熱合成して、前記ゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成して、前記ゼオライト成形体と前記鑄型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成するとともに、この積層体を仮焼して鑄型剤を同時に除去することを特徴とするゼオライト積層複合体の製造方法。

[24] シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) と前記シリカゾルとの配合割合 (TPA/SiO<sub>2</sub>) がモル比で0.015~0.08となるように添加し、得られた調製液を噴霧して、乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化処理して、ゼオライト成形体を得、得られた前記ゼオライト成形体を前記調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬し、水熱合成して、前記ゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成して、前記ゼオライト成形体と前記鑄型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成するとともに、この積層体を仮焼して鑄型剤を同時に除去することを特徴とするゼオライト積層複合体の製造方法。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、第1の発明の実施例12で得られたゼオライト積層中間体の破断面の微構造を示すSEM写真である。第2図は、MFI型ゼオライト膜であることを示すX線回折結果を示すグラフである。

第3図は、第2の発明の実施例14~19及び比較例16で得られたゼオライト成形体におけるテトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) のテトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) の全量、すなわち (TPAOH+TPA

Br) に対する配合割合  $[TPABr / (TPAOH + TPABr)]$  と平均粒子径との関係を示すグラフである。第4図～第8図は、第2の発明の実施例14～18で得られたゼオライト成形体の破断面の微構造を示すSEM写真である。第9図は、第2の発明の実施例14～19及び比較例16で得られたゼオライト成形体におけるテトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) のテトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) の全量に対する配合割合  $(TPABr / TPA)$  と曲げ強度との関係を示すグラフである。第10図は、第2の発明の実施例14～19及び比較例16で得られたゼオライト成形体における平均粒子径と四点曲げ強度との関係を示すグラフである。第11図は、第2の発明の実施例14～20及び比較例16で得られたゼオライト成形体における平均粒子径と圧力損失との関係を示すグラフである。第12図～第14図は、第2の発明の実施例19～20及び比較例16で得られたゼオライト成形体の破断面の微構造を示すSEM写真である。第15図は、浸透気化法によるクラック測定方法を示す説明図である。

第16図は、MFI型ゼオライトの熱膨張曲線を示すグラフである。第17図は、MFI型ゼオライト（仮焼前及び仮焼後）及びアルミナの熱膨張曲線を示すグラフである。第18図は、平均粒子径の測定方法を示すSEM写真である。第19図は、平均粒子径の測定方法を示すSEM写真のレプリカ図である。第20図は、平均粒子径の測定方法を示す説明図である。第21図は、圧力損失の測定方法を示す説明図である。第22図は、第2の発明の実施例21で得られたゼオライト積層中間体の破断面の微構造を示すSEM写真である。

第23図は、第3の発明の実施例23で得られたスラリーの粒度分布を示すグラフである。第24図は、第3の発明の実施例23で得られた乾燥ゲル造粒粉の外表面の微構造を示すSEM写真である。第25図～第26図は、第3の発明の実施例23で得られたゼオライト成形体の破断面の微構造を示すSEM写真である。第27図は、第3の発明の実施例24で得られた乾燥ゲルの外表面の微構造を示すSEM写真である。第28図～第29図は、第3の発明の実施例24で得られたゼオライト成形体の破断面の微構造を示すSEM写真である。第30図は、第3の発明の比較例17で得られた乾燥ゲルの外表面の微構造を示すSEM写真

である。第31図及び第32図は、第3の発明の比較例17で得られたゼオライト成形体の破断面の微構造を示すSEM写真である。第33図は、ゼオライト成形体の破断面における均質度の測定方法を示すSEM写真である。第34図は、ゼオライト成形体の破断面における均質度の測定方法を示すSEM写真のレプリカ図である。第35図は、第3の発明の実施例25で得られたゼオライト積層中間体の破断面の微構造を示すSEM写真である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明のゼオライト成形体は、基体として、その上にゼオライト膜を積層、形成したゼオライト積層複合体として分子ふるい膜等のガス分離膜や浸透気化膜等に有効に用いられるものであるから、その上に積層、形成されるゼオライト膜にクラックが発生するのを防止し得るものである必要がある。このため、本発明のゼオライト成形体は、その上にゼオライト膜を積層してゼオライト積層複合体を得るために用いる場合には、その上に積層されるゼオライト膜と同一又は類似の組成のゼオライトからなる粒子から構成された多孔質ゼオライトであることが好ましい。

特に、鑄型剤等を用いてゼオライト積層複合体を形成する場合、鑄型剤入りのゼオライト膜の熱膨張挙動が、第17図に示すように、鑄型剤なしのゼオライト膜に比して極端に異なることに鑑み、単にその熱膨張係数がゼオライト膜のそれと近似する基体（例えば、石英ガラス等）とするだけでは、鑄型剤を除去するために500℃程度で仮焼する際の熱膨張差を解消することができずに、ゼオライト膜にクラックを生じさせることから、本発明のゼオライト成形体は、鑄型剤を含めた全ての含有組成の面において、ゼオライト膜と同一又は類似の組成の多孔質のゼオライトであることが好ましい。

本発明のゼオライト成形体は、ゼオライトからなる多孔質のゼオライト成形体であって、テトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）とシリカゾルとの配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>）がモル比で0.015～0.08であり、かつ完全に結晶化したゼオライトからなること、又はゼオライトからなる多孔質のゼオライト成形体であって、テトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）とシリカゾルと

の配合割合 ( $\text{TPA}/\text{SiO}_2$ ) がモル比で 0.02~0.12 であり、かつ結晶化途上のゼオライトからなることを特徴とする (以下、この発明を「第 1 の発明」ということがある)。

これにより、第 1 の発明のゼオライト成形体は、その強度を 1.5 MPa 以上に向上させることができるため、水熱環境下でも破壊することなくその上にゼオライト膜を形成することができることに加えて、ゼオライト膜を形成した後もゼオライト膜を破壊することなく、膜の機能を保持することができる。

ここで、ゼオライトの結晶相に関して、「完全に結晶化したゼオライト」とは、X線回折において、 $20 \sim 30^\circ$  ( $\text{CuK}\alpha$ ) の領域にかけてゼオライトを示す全ての鋭いピークが明瞭に認められ、ハローがないものを意味し、また、「結晶化途上のゼオライト」とは、同様の X線回折において、わずかでもゼオライトのピークが認められたものを意味し、この場合、X線的に、後述の非晶質を示すハローと、ゼオライトを示す鋭いピークとが重なった複合波形となっている。なお、上述のもの以外の、ブロードなハローのみで明確なピークを確認することができないものは「非晶質のゼオライト」を意味する。

また、第 1 の発明のゼオライト積層中間体は、上述のゼオライト成形体が鋳型剤を含有するものであり、その上に同一又は類似の組成の鋳型剤を含有するゼオライト膜が積層されてなることを特徴とする。

さらに、第 1 の発明のゼオライト積層複合体は、上述のゼオライト積層中間体を仮焼してゼオライト成形体及び鋳型剤を含有するゼオライト膜から鋳型剤を除去することにより形成された、ゼオライト成形体上にゼオライト膜が積層されてなることを特徴とする。

第 1 の発明に用いられるゼオライトとしては特に制限はないが、例えば、熱膨張が非直線的な異常な挙動を示す、MFI、AFI、DDR 等

(Park S.H. et al. Stud. Surf. Sci. Catal. 1997, 105, 1989-1994 を参照) は、これらのゼオライトを用いたゼオライト膜と基体であるゼオライト成形体とからゼオライト積層複合体を構成したときに、ゼオライト膜のクラックの発生を防止することは通常困難であることから、第 1 の発明において効果的に用いられることになる。

また、ゼオライト膜を形成するときに鋳型剤を必要とする場合、その鋳型剤と



しては、例えば、MF I からなるゼオライト膜に含有させるテトラプロピルアンモニウムの水酸化物（テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH））や臭化物（テトラプロピルアンモニウムブロミド（TPABr））、BEA からなるゼオライト膜に含有させるテトラエチルアンモニウム（TEA）の水酸化物や臭化物等を挙げることができるが、このような鑄型剤を含有させたゼオライト膜と鑄型剤を含有させないゼオライト膜との熱膨張挙動は、第 17 図に示すように大きな相違がある。

従って、第 1 の発明のゼオライト成形体としては、ゼオライトとして MF I、AF I、DDR 等であって鑄型剤を含有したものを用いて、ゼオライト膜をその上に積層、形成したゼオライト積層複合体用に用いる場合は、ゼオライト膜と同じ鑄型剤を含有することをも含め同一又は類似組成のゼオライトから構成されたものとし、ゼオライトとして MF I、AF I、DDR 等であって鑄型剤を含まないゼオライト膜をその上に積層、形成したゼオライト積層複合体用に用いる場合には、同様に鑄型剤を含有しないことをも含め同一又は類似組成のゼオライトから構成されたものとするのが好ましい。

また、第 1 の発明のゼオライト積層複合体の製造方法は、テトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）とシリカゾルとの配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>）がモル比で 0.015～0.08 であり、かつ完全に結晶化したゼオライト、又は配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>）がモル比で 0.02～0.12 であり、かつ結晶化途上のゼオライトからなるからなるとともに、鑄型剤を含有するゼオライト成形体の上に、同一又は類似の組成のゼオライト膜を積層した後仮焼して、ゼオライト膜及び前記ゼオライト成形体から同時に鑄型剤を除去し、ゼオライト成形体上にゼオライト膜を積層したゼオライト積層複合体を得ることを特徴とする。

ゼオライト成形体の上にゼオライト膜を積層する方法としては、従来公知の方法が採用でき、例えば、水熱合成法、気相輸送法等を用いることができる。

また、ゼオライト成形体の製造方法としては、次の方法が知られており、いずれも用いることができる。すなわち、

(1) ゼオライト粉末をバインダで固める方法

(2) ゼオライト粉末をバインダで固めた後、化学処理でバインダをゼオライト

に転化させる方法

(3) ゼオライト前駆体を成形し加熱処理でゼオライトに転化させる方法

上記(1)のバインダ添加法においては、ゼオライトにシリカゾル等のゾルを添加する方法(特開平2-4445号公報参照)や、ゼオライトにアタパルジャイト系粘土及びカルボキシルメチルセルロースを添加する方法(特開平10-81511号公報参照)を挙げることができる。

上記(2)のバインダレス法においては、ゼオライトにカオリンを添加混合後、焼成し、次いでアルカリ水熱処理することにより、カオリンをゼオライトに転移させる方法(特開平10-101326号公報参照)や、ゼオライトとメタカオリンを混合し、アルカリ処理することにより、メタカオリンをゼオライトに転換させる方法(特開昭52-103391号公報参照)等がある。

さらに、上記(3)のゼオライト固相合成法においては、カネマイトにテンプレート(鋳型剤)を混合して、無定形珪酸塩粉末を得、これを成形後加熱処理することにより、MFI等のゼオライトを得る方法(特許第2725720号公報参照)や、TEOSにテンプレートを混合したものを加水分解した後乾燥して無定形珪酸塩粉末を得、これを成形し加熱処理することにより、ゼオライトを得る方法(Shimizu, S., Kiyozumi Y. & Mizukami F. Chem. Lett., 1996, 403-404を参照)等を挙げることができる。

本発明のゼオライト成形体は、ゼオライトからなる多孔質のゼオライト成形体であって、平均粒子径が $1.0\mu\text{m}$ 以上、曲げ強度が $1.5\text{MPa}$ 以上、かつ、その肉厚を $1.8\text{mm}$ としたときの、ヘリウムガス透過量 $10\text{ml}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ における供給側圧力と透過側圧力との差が、 $1.0$ 気圧以下であることを特徴とするものである(以下、この発明を「第2の発明」ということがある)。

第2の発明に用いられるゼオライト、また、ゼオライト膜を形成するときに鋳型剤を必要とする場合、その鋳型剤としては、第1の発明の場合と同じものを用いることができる。

第2の発明のゼオライト成形体は、平均粒子径が $1.0\mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $2.5\mu\text{m}$ 以上、曲げ強度が $1.5\text{MPa}$ 以上、好ましくは、 $6.0\text{MPa}$ 以上、かつ、その肉厚を $1.8\text{mm}$ としたときの、ヘリウムガス透過量 $10\text{ml}/\text{cm}^2\cdot$

minにおける供給側圧力と透過側圧力との差（圧力損失）が、1.0気圧以下、好ましくは、0.6気圧以下である。

この条件を満たすことによって、第2の発明のゼオライト成形体は、クラックを発生させることなくその上にゼオライト膜を形成かつ維持し得るとともに、分子ふるい膜等のガス分離膜や浸透気化膜として用いた場合、圧力損失の減少及び機械的強度の維持向上のいずれをも満足するものとなる。

なお、平均粒子径は、画像解析装置により、各粒子の最大長さを測定し、平均化することによって求めた。すなわち、第2の発明のゼオライト成形体の破断面（無作為に抽出した部分）を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、SEM写真を撮った（第18図）。このSEM写真をベースに白黒に色分けしたレプリカ図を作製した（第19図）。この場合、白の部分は粒子、黒の部分は粒子間の空隙及び粒子不明瞭部を示すが、ゼオライト粒子全体が見える粒子を選ぶようにし、ゼオライト粒子全体が見えない場合には、少なくとも粒子最大径が見える粒子を選んだ。また、粒子同士が重なり合って全体が不明瞭な粒子については測定しないようにした。画像解析は、装置として、画像分析装置（東洋紡績（株）製 商品名：イメージアナライザーV10）を用い、レプリカの画像をパソコンに取り込み、測定領域、スケール、及び二値化処理を設定し（レプリカ図の白の部分をゼオライト粒子、黒の部分を粒子間の空隙等の非測定部分として認識させる処理）、第20図（a）～（c）に示す基準で各粒子の最大長さを測定し、平均粒子径を算出した。

また、曲げ強度は、JIS R 1601に準拠して測定した。

さらに、圧力損失は、第21図に示す方法で測定した。

すなわち、第2の発明のゼオライト成形体（直径18mm、厚さ1.8mm）11と石英ガラス管12とをエポキシ樹脂で接合し、金属（ステンレス）製容器13内に配設した。室温で、供給ガス14としてヘリウムガスを用い、最高8kgf/cm<sup>2</sup>まで加圧し、供給ガス14の圧力を圧力計16で、透過ガス15の圧力を圧力計17で、また、透過量を流量計18によってそれぞれ測定した。ヘリウムガスの透過量10ml/cm<sup>2</sup>・minにおける供給側圧力と透過側圧力との差を圧力損失とした。

なお、多孔質材料の圧力損失は、測定試料の肉厚に比例して増大する（肉厚が2倍になれば圧力損失も2倍になる）ものであるから、圧力損失の測定では、測定試料の肉厚を常に同一とするか又は肉厚を考慮して計算により補正をする必要がある。第2の発明においては、試料の肉厚を1.8mmに揃えて、その形状における供給側と透過側との圧力差を測定し、圧力損失とした。

第2の発明のゼオライト成形体の製造方法は、シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液及びテトラプロピルアンモニウムブロミド（TPABr）を、これらのテトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）とシリカゾルとの配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>）が所定のモル比となるように、かつ、テトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）の全量に対するテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）及びテトラプロピルアンモニウムブロミド（TPABr）のそれぞれの配合割合〔TPAOH/（TPAOH+TPABr）〕及びTPABr/（TPAOH+TPABr）が、0～99モル%及び100～1モル%となるように調整して添加し、得られた調製液を混練して乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化处理することを特徴とする。

ここで、テトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）とシリカゾルとの配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>モル比）については、モル比0.015～0.08の範囲でゼオライト成形体の平均粒子径は変化せず、また、曲げ強度はゼオライト積層複合体を形成し得る基体として必要な1.5MPa以上（ゼオライト膜の水熱合成環境下で破壊せず、かつ、膜を形成した後も破壊しない強度）を有することから、いずれの範囲で調整してもよい。第2の発明の実施においては、曲げ強度が最大となるTPA/SiO<sub>2</sub>モル比0.04に調整した。

また、調製液のTPA/SiO<sub>2</sub>モル比、及び全量TPAに対するTPAOH、TPABrのそれぞれの配合割合が所定量に保たれていれば、必要に応じpHを調整するために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ源を加えてもよい。

次に、調製液を乾燥させるために、調製液をテフロンビーカーに入れマグネティックスターラーで攪拌した後、所定温度に設定した恒温槽で加熱しながらテフロン棒を用いて手動で攪拌混練を継続して、水分を蒸発させて乾燥ゲルを得る。こ

の時の攪拌混練は、加熱ニーダー等で実施してもよい。

次に、乾燥ゲルの成形は、金型一軸プレス成形（全圧1000 kgf）で所定の形状に整えた後、さらに冷間静水圧成形を行って、乾燥ゲル成形体を得る。この時、冷間静水圧成形の圧力は、所望の乾燥ゲル成形体密度となるように700～7000 kgf/cm<sup>2</sup>の範囲で調整することが好ましい。

次に、前述のようにして得た乾燥ゲル成形体を、成形体重量と同重量の蒸留水を入れたテフロン内筒付ステンレス製耐圧容器中に、水と接触しないようにテフロン板の上に配置し、180℃のオーブン中で10時間自生水蒸気圧下で反応させて、結晶化处理し、ゼオライト成形体を得る。この時の蒸留水の量は、使用する耐圧容器容積にて飽和水蒸気圧に達する量の最少量であり、それ以上であれば成形体と蒸留水との関係からの制約はない。また、反応温度及び時間については、130℃以上及び2時間以上で結晶化が進むことからそれ以上の温度及び時間であれば特に制約はない。

また、第2の発明のゼオライト成形体の製造方法は、シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液を、これらのテトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）とシリカゾルとの配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>）が所定のモル比となるように添加し、得られた調製液を噴霧して、乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化处理を特徴とするものであってもよい。

ここで、調製液を噴霧して乾燥する方法としては、例えば、スプレードライヤー、流動造粒乾燥機等の溶液やスラリーの噴霧乾燥機を挙げることができる。第2の発明における調製液の乾燥には、スプレードライヤーを用いた。調製液は、送液ポンプにより噴霧ノズル先端まで運ばれ、そこで加圧空気によって噴霧された後、乾燥空気が流通した乾燥チャンバ内で乾燥されて回収される。この時、乾燥チャンバ内に流通される空気は、調製液と加圧空気の噴霧口付近で予め180℃に加熱されているが、この温度は、乾燥チャンバの容積によっても変化するものであるから特に限定されるものではない。

ここで、テトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）とシリカゾルとの配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>モル比）については、モル比0.015～0.08の範囲でゼオライト成形体の平均粒子径は変化せず、また、曲げ強度はゼオライト積層

複合体を形成し得る基体として必要な $1.5\text{ MPa}$ 以上を有することから、いずれの範囲で調整してもよい。第2の発明の実施例においては、曲げ強度が最大となる $\text{TPA}/\text{SiO}_2$ モル比 $0.04$ に調整した。

また、調製液の $\text{TPA}/\text{SiO}_2$ モル比が所定量に保たれていれば、必要に応じ $\text{pH}$ を調整するために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ源を加えてもよい。

次に、調製液を、前述のような噴霧方法で噴霧し、乾燥して、乾燥ゲルを得る。

次に、乾燥ゲルの成形は、金型一軸プレス成形（全圧 $1000\text{ kgf}$ ）で所定の形状に整えた後、さらに冷間静水圧成形を行って、乾燥ゲル成形体を得る。この時、冷間静水圧成形の圧力は、所望の乾燥ゲル成形体密度となるように $700 \sim 7000\text{ kgf/cm}^2$ の範囲で調整することが好ましい。

次に、前述のようにして得た乾燥ゲル成形体を、成形体重量と同重量の蒸留水を入れたテフロン内筒付ステンレス製耐圧容器中に、水と接触しないようにテフロン板の上に配置し、 $180^\circ\text{C}$ のオーブン中で10時間自生水蒸気圧下で反応させて、結晶化处理し、ゼオライト成形体を得る。この時の蒸留水の量は、使用する耐圧容器容積にて飽和水蒸気圧に達する量の最少量であり、それ以上であれば成形体と蒸留水との関係からの制約はない。また、反応温度及び時間については、 $130^\circ\text{C}$ 以上及び2時間以上で結晶化が進むことからそれ以上の温度及び時間であれば特に制約はない。

このように、噴霧して乾燥する方法は、前述の混練して乾燥する方法よりも、乾燥を均質にし、結晶化处理後の微構造を、粗密化及び脱粒から有効に防止することができる。

第2の発明のゼオライト積層中間体は、前述のゼオライト成形体が鋳型剤を含有するものであり、その上に同一又は類似の組成の鋳型剤を含有するゼオライト膜が積層されてなることを特徴とする。

鋳型剤を含有するゼオライト膜の形成方法としては第1の発明の場合と同じ方法を用いることができる。

また、第2の発明のゼオライト積層複合体は、前述のゼオライト積層中間体を仮焼してゼオライト成形体及び鋳型剤を含有するゼオライト膜から鋳型剤を除去

することにより形成された、ゼオライト成形体上にゼオライト膜が積層されてなることを特徴とする。

ここで、ゼオライト積層複合体は、分子ふるい膜等のガス分離膜や浸透気化膜等に有効に用いられるものであるから、ゼオライト成形体上に積層される鑄型剤を含有するゼオライト膜や鑄型剤が除去されたゼオライト膜は、ゼオライト成形体が露出することのないよう十分な厚さを必要とし、かつ、緻密な膜でなければならない。また、ゼオライト成形体として鑄型剤を含有するものを用いる場合は、積層される鑄型剤を含有するゼオライト膜は、同じ鑄型剤を含有することを含め同一又は類似組成のゼオライトから構成されたものである必要がある（第1の発明及び後述する第3の発明の場合も同様である）。

第2の発明のゼオライト積層中間体の製造方法は、シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液及びテトラプロピルアンモニウムブロミド（TPABr）を、これらのテトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）とシリカゾルとの配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>）が所定のモル比となるように、かつ、テトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）の全量に対するテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）及びテトラプロピルアンモニウムブロミド（TPABr）のそれぞれの配合割合〔TPAOH/（TPAOH+TPABr）〕及びTPABr/（TPAOH+TPABr）が、0～99モル%及び100～1モル%となるように調整して添加し、得られた調製液を混練して乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化处理して、ゼオライト成形体を得、得られたゼオライト成形体を調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬して、水熱合成して、ゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成して、ゼオライト成形体と鑄型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成することを特徴とする。具体的には、第2の発明のゼオライト積層複合体の製造方法のところで説明する。

また、シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液を、これらのテトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）とシリカゾルとの配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>）が所定のモル比となるように添加し、得られた調製液を噴霧して乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化处理して、ゼオライト

成形体を得、得られたゼオライト成形体を調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬して、水熱合成して、ゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成して、ゼオライト成形体と鑄型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成することを特徴とするものであってもよい。具体的には、第2の発明のゼオライト積層複合体の製造方法のところで説明する。

第2の発明のゼオライト積層複合体の製造方法は、シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液及びテトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) を、これらのテトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) と前記シリカゾルとの配合割合 ( $\text{TPA}/\text{SiO}_2$ ) が所定のモル比となるように、かつ、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) の全量に対するテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 及びテトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) のそれぞれの配合割合 [ $\text{TPAOH}/(\text{TPAOH} + \text{TPABr})$ 、及び  $\text{TPABr}/(\text{TPAOH} + \text{TPABr})$ ] が、0～99モル%及び100～1モル%となるように調整して添加し、得られた調製液を混練して乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化处理して、ゼオライト成形体を得、得られたゼオライト成形体を調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬して、水熱合成して、ゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成して、ゼオライト成形体と鑄型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成するとともに、この積層体を仮焼して鑄型剤を同時に除去することを特徴とする。

ここで、ゼオライト成形体の製造における、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) とシリカゾルとの配合割合 ( $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  モル比) については、モル比0.015～0.08の範囲でゼオライト成形体の平均粒子径は変化せず、また、曲げ強度はゼオライト積層複合体を形成し得る基体として必要な1.5MPa以上を有することから、いずれの範囲で調整してもよい。第2の発明の実施例においては、曲げ強度が最大となる  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  モル比0.04に調整した。

また、調製液の  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  モル比、及び全量TPAに対するTPAOH、TPABrのそれぞれの配合割合が所定量に保たれていれば、必要に応じpHを調整するために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ源を加えてもよい。



次に、調製液を乾燥させるために、調製液をテフロンビーカーに入れマグネティックスターラーで攪拌した後、所定温度に設定した恒温槽で加熱しながらテフロン棒を用いて手動で攪拌混練を継続して、水分を蒸発させて乾燥ゲルを得る。この時の攪拌混練は、加熱ニーダー等で実施してもよい。

次に、乾燥ゲルの成形は、金型一軸プレス成形（全圧  $1000 \text{ kgf}$ ）で所定の形状に整えた後、さらに冷間静水圧成形を行って、乾燥ゲル成形体を得る。この時、冷間静水圧成形の圧力は、所望の乾燥ゲル成形体密度となるように  $700 \sim 7000 \text{ kgf/cm}^2$  の範囲で調整することが好ましい。

次に、前述のようにして得た乾燥ゲル成形体を、成形体重量と同重量の蒸留水を入れたテフロン内筒付ステンレス製耐圧容器中に、水と接触しないようにテフロン板の上に配置し、 $180^\circ\text{C}$  のオープン中で10時間自生水蒸気圧下で反応させて、結晶化处理し、ゼオライト成形体を得る。この時の蒸留水の量は、使用する耐圧容器容積にて飽和水蒸気圧に達する量の最少量であり、それ以上であれば成形体と蒸留水との関係からの制約はない。また、反応温度及び時間については、 $130^\circ\text{C}$  以上及び2時間以上で結晶化が進むことからそれ以上の温度及び時間であれば特に制約はない。

こうして得たゼオライト成形体上への、鑄型剤を含有するゼオライト膜の積層は、シリカゾルに、 $\text{TPAOH}$  溶液及び  $\text{TPABr}$ 、並びに蒸留水を、所定の  $\text{SiO}_2/\text{TPAOH}/\text{TPABr}/\text{水}$  のモル比となるように添加して、調整し、耐圧容器中に入れ、調製液にゼオライト成形体を浸漬し、 $100^\circ\text{C}$  以上のオープン中で1時間以上反応させ、ゼオライト成形体上に十分な厚さを有し、かつ、緻密な層からなる鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成し、ゼオライト積層中間体を得、このゼオライト積層中間体を仮焼し、ゼオライト積層複合体を得る。第2の発明の実施例においては、 $180^\circ\text{C}$  のオープン中で18時間反応させて、ゼオライト成形体上に  $20 \mu\text{m}$  以上の厚さで、かつ、緻密な層からなるゼオライト膜を形成させた。

なお、調製液の  $\text{SiO}_2/\text{テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA)}/\text{水}$  のモル比が所定量に保たれていれば、必要に応じ  $\text{pH}$  を調整するために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ源を加えてもよい。

また、ゼオライト膜の形成方法としては、第1の発明の場合と同様の方法を用いることができる。

また、第2の発明のゼオライト積層複合体の製造方法は、シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を、これらのテトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) とシリカゾルとの配合割合 (TPA/SiO<sub>2</sub>) が所定のモル比となるように調整して添加し、得られた調製液を噴霧して乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化処理して、ゼオライト成形体を得、得られたゼオライト成形体を調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬して、水熱合成して、ゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成して、ゼオライト成形体と鑄型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成するとともに、この積層体を仮焼して鑄型剤を同時に除去することを特徴とするものであってもよい。

なお、ゼオライト成形体の製造における、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) とシリカゾルとの配合割合 (TPA/SiO<sub>2</sub>モル比) については、モル比0.015~0.08の範囲でゼオライト成形体の平均粒子径は変化せず、また、曲げ強度はゼオライト積層複合体を形成し得る基体として必要な1.5MPa以上を有することから、いずれの範囲で調整してもよい。第2の発明の実施例においては、曲げ強度が最大となるTPA/SiO<sub>2</sub>モル比0.04に調整した。

次に、調製液の乾燥には、スプレードライヤーを用いた。調製液は、加圧空気によって噴霧された後、乾燥空気が流通した乾燥チャンバ内で乾燥される。この時、乾燥チャンバ内に流通される空気は、噴霧口付近で予め180℃に加熱されているが、この温度は、乾燥チャンバの容積によっても変化するものであるから限定されるものではない。

次に、乾燥ゲルの成形は、金型一軸プレス成形 (全圧1000kgf) で所定の形状に整えた後、さらに冷間静水圧成形を行って、乾燥ゲル成形体を得る。この時、冷間静水圧成形の圧力は、所望の乾燥ゲル成形体密度となるように700~7000kgf/cm<sup>2</sup>の範囲で調整することが好ましい。

次に、前述のようにして得た乾燥ゲル成形体を、成形体重量と同重量の蒸留水を入れたテフロン内筒付ステンレス製耐圧容器中に、水と接触しないようにテフ

ロン板の上に配置し、180℃のオープン中で10時間自生水蒸気圧下で反応させて、結晶化处理し、ゼオライト成形体を得る。この時の蒸留水の量は、使用する耐圧容器容積にて飽和水蒸気圧に達する量の最少量であり、それ以上であれば成形体と蒸留水との関係からの制約はない。また、反応温度及び時間については、130℃以上及び2時間以上で結晶化が進むことからそれ以上の温度及び時間であれば特に制約はない。

こうして得たゼオライト成形体上への、鋳型剤を含有するゼオライト膜の積層は、シリカゾルに、TPAOH溶液及びTPABr、並びに蒸留水を、所定の $\text{SiO}_2/\text{TPAOH}/\text{TPABr}/\text{水}$ のモル比となるように添加して、調整し、耐圧容器中に入れ、調製液にゼオライト成形体を浸漬し、100℃以上のオープン中で1時間以上反応させ、ゼオライト成形体上に十分な厚さを有し、かつ、緻密な層からなる鋳型剤を含有するゼオライト膜を形成し、ゼオライト積層中間体を得、このゼオライト積層中間体を仮焼し、ゼオライト積層複合体を得る。第2の発明の実施例においては、180℃のオープン中で18時間反応させて、ゼオライト成形体上に20 $\mu\text{m}$ 以上の厚さで、かつ、緻密な層からなるゼオライト膜を形成させた。

なお、調製液の $\text{SiO}_2/\text{テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA)}/\text{水}$ のモル比が所定量に保たれていれば、必要に応じpHを調整するために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ源を加えてもよい。

また、ゼオライト膜の形成方法としては、第1の発明と同様の方法を用いることができる。

本発明のゼオライト成形体は、ゼオライトからなる粒子から構成された多孔質のゼオライト成形体であって、成形体の破断面の微構造観察において、前記ゼオライト成形体を構成する粒子のうち粒界破壊することにより個々の粒子が明瞭に観察される部分（健全部）の面積が、全破断面積の70%以上を占有することを特徴とする（以下、この発明を「第3の発明」ということがある）。

第3の発明に用いられるゼオライト、またゼオライト膜を形成するときに鋳型剤を必要とする場合、その鋳型剤としては、第1の発明及び第2の発明の場合と同じものを用いることができる。

第3の発明のゼオライト成形体は、成形体の破断面の微構造観察において、ゼオライト成形体を構成する粒子のうち粒界破壊することにより個々の粒子が明瞭に観察される部分（健全部）の面積が、全破断面積の70%以上を占有することを特徴とするものである。

このように、第3の発明のゼオライト成形体は、破断面の微構造における健全部の面積が全破断面積の70%以上を占有するものであることから、破断面の微構造において脱粒や粗密部分の発生が少なく均質なものとなり、圧力損失の減少及び機械的強度の維持向上のいずれをも満足するものとなる。

なお、第3の発明において、上記破断面の微構造における均質さの程度（均質度）は、ゼオライト成形体の破断面の微構造を走査型電子顕微鏡（SEM）によって観察し、画像解析装置により、健全部の面積が全破断面積に占める割合を算出することによって求めた。

すなわち、第3の発明のゼオライト成形体の破断面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、微構造全体の様子がわかるようにゼオライト粒子径が1 $\mu$ m程度のものは倍率1500倍以下、粒径が8 $\mu$ m程度のものは倍率500倍以下で、それぞれSEM写真を撮った（第33図）。このSEM写真をベースに白黒に色分けしたレプリカ図を作製した（第34図）。

この場合、白の部分は健全部（粒界破壊することにより個々の粒子が明瞭に観察される部分）、黒の部分は緻密部（粒内破壊することにより個々の粒子が明瞭に観察されない部分）を示す。画像解析は、装置として、画像分析装置（東洋紡績（株）製 商品名：イメージアナライザーV10）を用い、レプリカ図の画像をパソコンに取り込み、測定領域、スケール、及び二値化処理（レプリカ図の白の部分を健全部、黒の部分を緻密部の非測定部分として認識させる処理）を設定し、健全部の面積が全破断面積に占める割合を算出した。

また、曲げ強度は、JIS R 1601に準拠して測定した。

さらに、圧力損失は、第2の発明の場合と同様にして測定した。

第3の発明のゼオライト成形体は、破断面の微構造における健全部の面積が全破断面積の70%以上を占有するものであることが好ましく、90%以上がさら

に好ましく、曲げ強度は1.5 MPa以上が好ましく、6.0 MPa以上がさらに好ましく、かつ、その肉厚を1.8 mmとしたときの、ヘリウムガス透過量 $10 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{min}$ における供給側圧力と透過側圧力との差（圧力損失）が好ましくは、1.0気圧以下、0.6気圧以下がさらに好ましい。

第3の発明のゼオライト成形体の製造方法は、シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）とシリカゾルとの配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>）がモル比で0.015～0.08、好ましくは、0.02～0.06となるように添加し、得られた調製液を混練して乾燥し、得られた乾燥ゲルを湿式粉碎し、得られたスラリーを噴霧して、乾燥し、得られた乾燥ゲル造粒物を成形、結晶化处理することを特徴とする。

ここで、スラリーを噴霧して乾燥する方法としては、例えば、スプレードライヤー、流動造粒乾燥機等の溶液やスラリーの噴霧乾燥機を挙げることができる。第3の発明の実施例におけるスラリーの乾燥には、スプレードライヤーを用いた。スラリーは、送液ポンプにより噴霧ノズル先端まで運ばれ、そこで加圧空気によって噴霧された後、乾燥空気が流通した乾燥チャンバ内で乾燥されて回収される。この時、乾燥チャンバ内に流通される空気は、スラリーと加圧空気の噴霧口付近で予め180℃に加熱されているが、この温度は、乾燥チャンバの容積によっても変化するものであるから特に限定されるものではない。

また、スプレードライヤーによるスラリーの噴霧乾燥は、加圧成形に適したセラミックス微粉末の造粒方法として知られており、瞬間的な加熱乾燥によって造粒されるものであるから、原料組成に影響されることはない。従って、シリカゾルとテトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）とが配合された原料であっても、前述の配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>モル比）が所定の組成であればTPA原料によらず、噴霧、乾燥して、結晶化处理することによりゼオライト成形体を得ることができる。

具体的には、まず、シリカゾルとテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液を混合する。この時、テトラプロピルアンモニウムイオン（TP

A) とシリカゾルとの配合割合 (TPA/SiO<sub>2</sub> モル比) については、モル比 0.015~0.08 の範囲ではゼオライト成形体の平均粒子径は変化することがなく、また、曲げ強度については、ゼオライト積層複合体を形成し得る基体として必要な 1.5 MPa 以上 (ゼオライト膜の水熱合成環境下で破壊せず、かつ、膜を形成した後も破壊しない強度) を保持することから、前述のモル比のいずれの範囲で調整してもよい。また、添加するテトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) の原料は、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液であってもテトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) であってもよく、又はそれらの 2 原料を混合したものであってもよい。また、前記調製液の TPA/SiO<sub>2</sub> モル比が所定量に保たれていれば、必要に応じ pH を調整するために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ源を加えてもよい。

なお、第 3 の発明の実施例においては、TPA/SiO<sub>2</sub> モル比として曲げ強度が最大となる 0.04 を用い、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) 源として、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を用いて調製した。

次に、調製液を一旦乾燥させるために、調製液をテフロンビーカーに入れマグネティックスターラーで攪拌した後、所定の温度に設定した恒温槽で加熱しながらテフロン棒を用いて手動で攪拌混練を継続して、水分を蒸発させて乾燥ゲルを得る。この時の攪拌混練は、加熱ニーダー等で行ってもよい。

次に、乾燥ゲルのスラリーを調製するため、テフロン容器に攪拌混練により得た乾燥ゲルと蒸留水及び粉碎用玉石とを入れ、ボールミル湿式粉碎を行った。この時、ボールミル湿式粉碎以外でも、例えば、乾燥ゲルを媒体攪拌粉碎機 (アトライター) を用い微粉碎した後に、所定の蒸留水を加える方法等でスラリーを調製してもよい。

次に、スラリーを、前述のような噴霧方法で噴霧し、乾燥して、乾燥ゲル造粒物を得る。

次に、乾燥ゲル造粒物の成形は、金型一軸プレス成形 (全圧 1000 kgf) で所定の形状に整えた後、さらに冷間静水圧成形を行って、乾燥ゲル成形体を得

る。この時、冷間静水圧成形の圧力は、所望の乾燥ゲル成形体密度となるように  $700 \sim 7000 \text{ kgf/cm}^2$  の範囲で調整することが好ましい。

次に、前述のようにして得た乾燥ゲル成形体を、成形体重量と同重量の蒸留水を入れたテフロン内筒付ステンレス製耐圧容器中に、水と接触しないようにテフロン板の上に配置し、 $180^\circ\text{C}$  のオーブン中で10時間自生水蒸気圧下で反応させて、結晶化处理し、ゼオライト成形体を得る。この時の蒸留水の量は、使用する耐圧容器容積にて飽和水蒸気圧に達する量の最少量であり、それ以上であれば成形体と蒸留水との関係からの制約はない。また、反応温度及び時間については、 $130^\circ\text{C}$  以上及び2時間以上で結晶化が進むことからそれ以上の温度及び時間であれば特に制約はない。

また、第3の発明のゼオライト成形体の製造方法は、シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) とシリカゾルとの配合割合 ( $\text{TPA}/\text{SiO}_2$ ) がモル比で  $0.015 \sim 0.08$  となるように添加し、得られた調製液を噴霧して、乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化处理することを特徴とするものであってもよい。

具体的には、まず、シリカゾルとテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を混合する。この時、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) とシリカゾルとの配合割合 ( $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  モル比) については、モル比  $0.015 \sim 0.08$ 、好ましくは、 $0.02 \sim 0.06$  の範囲ではゼオライト成形体の平均粒子径は変化することがなく、また、ゼオライト積層複合体を形成し得る基体として必要な  $1.5 \text{ MPa}$  以上の曲げ強度を保持することから、前述のモル比のいずれの範囲で調整してもよい。また、添加するテトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) の原料は、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液でもテトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) でもよく、又はそれらの2原料を混合したものであってもよい。また、前述の調製液の  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  モル比が所定量に保たれていれば、必要に応じ pH を調整するために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ源を加えてもよい。

なお、第3の発明の実施例においては、 $\text{TPA}/\text{SiO}_2$ モル比として曲げ強度が最大となる0.04を用い、テトラプロピルアンモニウムイオン(TPA)源として、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAOH)溶液を用いて調製した。

次に、前記調製液を、前述のような噴霧方法で噴霧し、乾燥して、乾燥ゲルを得る。

次に、乾燥ゲルの成形は、金型一軸プレス成形(全圧1000kgf)で所定の形状に整えた後、さらに冷間静水圧成形を行って、乾燥ゲル成形体を得る。この時、冷間静水圧成形の圧力は、所望の乾燥ゲル成形体密度となるように700~7000kgf/cm<sup>2</sup>の範囲で調整することが好ましい。

次に、前述のようにして得た乾燥ゲル成形体を、成形体重量と同重量の蒸留水を入れたテフロン内筒付ステンレス製耐圧容器中に、水と接触しないようにテフロン板の上に配置し、180℃のオーブン中で10時間自生水蒸気圧下で反応させて、結晶化处理し、ゼオライト成形体を得る。この時の蒸留水の量は、使用する耐圧容器容積にて飽和水蒸気圧に達する量の最少量であり、それ以上であれば成形体と蒸留水との関係からの制約はない。また、反応温度及び時間については、130℃以上及び2時間以上で結晶化が進むことからそれ以上の温度及び時間であれば特に制約はない。

このように、噴霧して乾燥する方法は、従来の混練して乾燥する方法よりも、乾燥を均質にし、結晶化处理後の微構造を、粗密化及び脱粒から有効に防止することができる。

第3の発明のゼオライト積層中間体は、前述のゼオライト成形体上に同一又は類似の組成の鋳型剤を含有するゼオライト膜が積層されてなることを特徴とする。

鋳型剤を含有するゼオライト膜の形成方法としては特に制限はないが、例えば、水熱合成法、気相輸送法等を挙げることができる。

また、第3の発明のゼオライト積層複合体は、前述のゼオライト積層中間体を仮焼してゼオライト成形体及び鋳型剤を含有するゼオライト膜から鋳型剤を除去することにより形成された、ゼオライト成形体上にゼオライト膜が積層されてな



ることを特徴とする。

ここで、前述のゼオライト積層複合体は、分子ふるい膜等のガス分離膜や浸透気化膜等に有効に用いられるものであるから、ゼオライト成形体上に積層される鋳型剤を含有するゼオライト膜や鋳型剤が除去されたゼオライト膜は、ゼオライト成形体が露出することのないよう十分な厚さを必要とし、かつ、緻密な膜であることが必要である。また、ゼオライト成形体として鋳型剤を含有するものを用いる場合は、積層される鋳型剤を含有するゼオライト膜は、同じ鋳型剤を含有することを含め同一又は類似組成のゼオライトから構成されたものであることが必要である。

第3の発明のゼオライト積層中間体の製造方法は、シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) と前記シリカゾルとの配合割合 (TPA/SiO<sub>2</sub>) がモル比で0.015~0.08となるように添加し、得られた調製液を混練して乾燥し、得られた乾燥ゲルを湿式粉碎し、得られたスラリーを噴霧、乾燥し、得られた乾燥ゲル造粒物を成形、結晶化处理して、ゼオライト成形体を得、得られたゼオライト成形体を調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬し、水熱合成して、ゼオライト成形体上に鋳型剤を含有するゼオライト膜を形成して、ゼオライト成形体と鋳型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成することを特徴とする。具体的には、第3の発明のゼオライト積層複合体の製造方法のところで説明する。

また、シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) とシリカゾルとの配合割合 (TPA/SiO<sub>2</sub>) がモル比で0.015~0.08となるように添加し、得られた調製液を噴霧して、乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化处理して、ゼオライト成形体を得、得られたゼオライト成形体を調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬し、水熱合成して、ゼオライト成形体上に鋳型剤を含有するゼオライト膜を形成して、ゼオライト成形体と鋳型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成することを特徴とするものであってもよい。第3の発明のゼオライト積層複合体の製造方法のところで説明する。

第3の発明のゼオライト積層複合体の製造方法は、シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) とシリカゾルとの配合割合 ( $\text{TPA}/\text{SiO}_2$ ) がモル比で 0.015~0.08 となるように添加し、得られた調製液を混練して乾燥し、得られた乾燥ゲルを湿式粉砕し、得られたスラリーを噴霧、乾燥し、得られた乾燥ゲル造粒物を成形、結晶化处理して、ゼオライト成形体を得、得られたゼオライト成形体を調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬し、水熱合成して、ゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成して、ゼオライト成形体と鑄型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成するとともに、この積層体を仮焼して鑄型剤を同時に除去することを特徴とする。

具体的には、まず、シリカゾルとテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を混合する。この時、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) とシリカゾルとの配合割合 ( $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  モル比) については、モル比 0.015~0.08、好ましくは、0.02~0.06 の範囲ではゼオライト成形体の平均粒子径は変化することがなく、また、ゼオライト積層複合体を形成し得る基体として必要な曲げ強度は 1.5 MPa 以上を保持することから、前述のモル比のいずれの範囲で調整してもよい。また、添加するテトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) の原料は、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液でもテトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) でもよく、又はそれらの2原料を混合したものであってもよい。また、調製液の  $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  モル比が所定量に保たれていれば、必要に応じ pH を調整するために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ源を加えてもよい。

なお、第3の発明の実施例においては、 $\text{TPA}/\text{SiO}_2$  モル比として曲げ強度が最大となる 0.04 を用い、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) 源として、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を用いて調製した。

次に、調製液を一旦乾燥させるために、調製液をテフロンビーカーに入れマグネティックスターラーで攪拌した後、所定の温度に設定した恒温槽で加熱しながら

テフロン棒で手動で攪拌混練を継続して、水分を蒸発させて乾燥ゲルを得る。この時の攪拌混練は、加熱ニーダー等で実施してもよい。

次に、乾燥ゲルのスラリーを調製するため、テフロン容器に攪拌混練により得た乾燥ゲルと蒸留水及び粉碎用玉石を入れ、ボールミル湿式粉碎を行った。この時、ボールミル湿式粉碎以外にも、例えば、乾燥ゲルを媒体攪拌粉碎機（アトライター）を用い微粉碎した後に、所定の蒸留水を加える方法等でスラリーを調製してもよい。

次に、スラリーを、前述のような噴霧方法で噴霧し、乾燥して、乾燥ゲル造粒物を得る。

次に、乾燥ゲル造粒物の成形は、金型一軸プレス成形（全圧  $1000\text{ kgf}$ ）で所定の形状に整えた後、さらに冷間静水圧成形を行って、乾燥ゲル成形体を得る。この時、冷間静水圧成形の圧力は、所望の乾燥ゲル成形体密度となるように  $700 \sim 7000\text{ kgf/cm}^2$  の範囲で調整することが好ましい。

次に、前述のようにして得た乾燥ゲル成形体を、成形体重量と同重量の蒸留水を入れたテフロン内筒付ステンレス製耐圧容器中に、水と接触しないようにテフロン板の上に配置し、 $180^\circ\text{C}$  のオープン中で10時間自生水蒸気圧下で反応させて、結晶化処理し、ゼオライト成形体を得る。この時の蒸留水の量は、使用する耐圧容器容積にて飽和水蒸気圧に達する量の最少量であり、それ以上であれば成形体と蒸留水との関係からの制約はない。また、反応温度及び時間については、 $130^\circ\text{C}$  以上及び2時間以上で結晶化が進むことからそれ以上の温度及び時間であれば特に制約はない。

こうして得たゼオライト成形体上へのゼオライト膜の積層は以下のようにする。シリカゾルに、 $\text{TPAOH}$  溶液及び  $\text{TPABr}$ 、並びに蒸留水を、所定の  $\text{SiO}_2 / \text{TPAOH} / \text{TPABr} / \text{水}$  のモル比となるように添加して、調整し、耐圧容器中に入れ、調製液にゼオライト成形体を浸漬し、 $100^\circ\text{C}$  以上のオープン中で1時間以上反応させ、ゼオライト成形体上に十分な厚さを有し、かつ、緻密な層からなる鋳型剤を含有するゼオライト膜を形成し、ゼオライト積層中間体を得、このゼオライト積層中間体を仮焼し、ゼオライト積層複合体を得る。第3の発明

の実施例においては、 $180^{\circ}\text{C}$ のオープン中で18時間反応させて、ゼオライト成形体上に $20\mu\text{m}$ 以上の厚さで、かつ、緻密な層からなるゼオライト膜を形成させた。

なお、調製液の $\text{SiO}_2$ /テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) /水のモル比が所定量に保たれていれば、必要に応じpHを調整するために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ源を加えてもよい。

また、第3の発明のゼオライト積層複合体の製造方法は、シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) とシリカゾルとの配合割合 (TPA/ $\text{SiO}_2$ ) がモル比で $0.015\sim0.08$ 、好ましくは、 $0.02\sim0.06$ となるように添加し、得られた調製液を噴霧して、乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化処理して、ゼオライト成形体を得、得られたゼオライト成形体を調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬し、水熱合成して、ゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を積層して、ゼオライト成形体と鑄型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成するとともに、この積層体を仮焼して鑄型剤を同時に除去することを特徴とするものであってもよい。

具体的には、まず、シリカゾルとテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を混合する。この時、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) とシリカゾルとの配合割合 (TPA/ $\text{SiO}_2$ モル比) については、モル比 $0.015\sim0.08$ の範囲ではゼオライト成形体の平均粒子径は変化することがなく、また、ゼオライト積層複合体を形成し得る基体として必要な $1.5\text{MPa}$ 以上の曲げ強度を保持することから、モル比のいずれの範囲で調整してもよい。また、添加するテトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) の原料は、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液でもテトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) でもよく、又はそれらの2原料を混合したものであってもよい。また、調製液のTPA/ $\text{SiO}_2$ モル比が所定量に保たれていれば、必要に応じpHを調整するために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ源を加えてもよい。

なお、第3の発明の実施例においては、 $\text{TPA}/\text{SiO}_2$ モル比として曲げ強度が最大となる0.04を用い、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) 源として、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を用いて調製した。

次に、調製液を、前述のような噴霧方法で噴霧し、乾燥して、乾燥ゲルを得る。

次に、乾燥ゲルの成形は、金型一軸プレス成形 (全圧1000 kgf) で所定の形状に整えた後、さらに冷間静水圧成形を行って、乾燥ゲル成形体を得る。この時、冷間静水圧成形の圧力は、所望の乾燥ゲル成形体密度となるように700~7000 kgf/cm<sup>2</sup>の範囲で調整することが好ましい。

次に、前述のようにして得た乾燥ゲル成形体を、成形体重量と同重量の蒸留水を入れたテフロン内筒付ステンレス製耐圧容器中に、水と接触しないようにテフロン板の上に配置し、180℃のオーブン中で10時間自生水蒸気圧下で反応させて、結晶化处理し、ゼオライト成形体を得る。この時の蒸留水の量は、使用する耐圧容器容積にて飽和水蒸気圧に達する量の最少量であり、それ以上であれば成形体と蒸留水との関係からの制約はない。また、反応温度及び時間については、130℃以上及び2時間以上で結晶化が進むことからそれ以上の温度及び時間であれば特に制約はない。

こうして得たゼオライト成形体上へのゼオライト膜の積層は以下のようにする。シリカゾルに、TPAOH溶液及びTPABr、並びに蒸留水を、所定の $\text{SiO}_2/\text{TPAOH}/\text{TPABr}/\text{水}$ のモル比となるように添加して、調整し、耐圧容器の中に入れ、調製液にゼオライト成形体を浸漬し、100℃以上のオーブン中で1時間以上反応させ、ゼオライト成形体上に十分な厚さを有し、かつ、緻密な層からなる鋳型剤を含有するゼオライト膜を形成し、ゼオライト積層中間体を得、このゼオライト積層中間体を仮焼し、ゼオライト積層複合体を得る。第3の発明の実施例においては、180℃のオーブン中で18時間反応させて、ゼオライト成形体上に20 μm以上の厚さで、かつ、緻密な層からなるゼオライト膜を形成させた。

なお、前記調製液の $\text{SiO}_2/\text{テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA)}/$

水のモル比が所定量に保たれていれば、必要に応じpHを調整するために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ源を加えてもよい。

なお、ゼオライト膜の形成方法としては、第1の発明及び第2の発明の場合と同様の方法を用いることができる。

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によっていかなる制限を受けるものではない。

実施例1～5、比較例1～7：第1の発明（1）

200mlテフロンビーカーに、約30質量%シリカゾル（日産化学（株）製、スノーテックスS）と10%テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド溶液（和光純薬工業（株）製）を加え、TPA（テトラプロピルアンモニウムイオン）とSiO<sub>2</sub>との配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>）がモル比で表1に示すようにそれぞれ調整し、室温で30分間マグネティックスターラーで攪拌した後、さらに80℃に加熱しながら攪拌混練を継続し、水を蒸発させることにより、水分量が10質量%以下である無色の乾燥ゲルをそれぞれ得た。得られた乾燥ゲルをX線回折で結晶構造を調べたところ、非晶質であった。

得られた乾燥ゲルを、メノウ乳鉢にて粉碎し、目開き355μmメッシュを通過した粉末にした後、全圧1トンで金型一軸プレスを行うことにより、4mm×4mm×50mmの棒状の成形体をそれぞれ得た。

得られた成形体を、成形体重量の半分量の蒸留水を入れたテフロン内筒付ステンレス製耐圧容器中に、水と接触しないようにテフロン板の上にセットし、180℃のオーブン中で18時間自生水蒸気圧下で反応させることにより、ゼオライト成形体をそれぞれ得た。

実施例1～5及び比較例1～7で得られたゼオライト成形体を、X線回折で結晶相を調べたところ、MFI型ゼオライトの多孔体であり、そのゼオライトがX線的に完全に結晶化していることがわかった。なお、比較例1で得られたものは、ゼオライトではなかった。

次に、実施例1～5及び比較例1～7で得られたゼオライト成形体を、80℃で十分乾燥させた後、JIS R1601に従って4点曲げ強度を測定した。その

結果を表 1 に示す。

表 1

	TPA/SiO <sub>2</sub> (モル比)	4点曲げ強度(MPa)
実施例 1	0.015	3.7
実施例 2	0.020	13.6
実施例 3	0.040	15.7
実施例 4	0.060	8.6
実施例 5	0.080	5.2
比較例 1	0.000	—
比較例 2	0.005	0.5
比較例 3	0.010	0.6
比較例 4	0.100	1.4
比較例 5	0.120	0.9
比較例 6	0.140	0.4
比較例 7	0.200	0.2

表 1 から、実施例 1～5 のように、完全に結晶化したゼオライトからなるゼオライト成形体は、TPA (テトラプロピルアンモニウムイオン) と SiO<sub>2</sub> との配合割合 (TPA/SiO<sub>2</sub>) をモル比で 0.015～0.08 に調整することにより、3MPa 以上の強度が発現することがわかった。

実施例 6～11、比較例 8～10：第 1 の発明 (2)

200ml テフロンビーカーに、約 30 質量% シリカゾル (日産化学 (株) 製、スノーテックス S) と 10% テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド溶液 (和光純薬工業 (株) 製) を加え、TPA (テトラプロピルアンモニウムイオン) と SiO<sub>2</sub> との配合割合 (TPA/SiO<sub>2</sub>) がモル比で表 2 に示すようにそれぞれ

調整し、室温で30分間マグネティックスターラーで攪拌した後、さらに80℃に加熱しながら攪拌混練を継続し、水を蒸発させることにより、水分量が10質量%以下である無色の乾燥ゲルをそれぞれ得た。得られた乾燥ゲルをX線回折で結晶構造を調べたところ、非晶質であった。

得られた乾燥ゲルを、メノウ乳鉢にて粉碎し、目開き355 $\mu$ mメッシュを通過した粉末にした後、全圧1トンで金型一軸プレスを行うことにより、4mm $\times$ 4mm $\times$ 50mmの棒状の成形体をそれぞれ得た。

得られた成形体を、成形体重量の半分量の蒸留水を入れたテフロン内筒付ステンレス製耐圧容器中に、水と接触しないようにテフロン板の上にセットし、130℃のオーブン中で10時間自生水蒸気圧下で反応させることにより、ゼオライト成形体をそれぞれ得た。

実施例6～11及び比較例8～10で得られたゼオライト成形体を、X線回折で結晶相を調べたところ、比較例9～10で得られたものは、MFI型ゼオライトの多孔体であり、実施例6～11で得られたものは、MFI型ゼオライトと非晶質からなる結晶化途上のゼオライト多孔体であった。なお、比較例8で得られたものは、ゼオライトではなかった。

次に、実施例6～11及び比較例8～10で得られたゼオライト成形体を、80℃で十分乾燥させた後、JIS R1601に従って4点曲げ強度を測定した。その結果を表2に示す。



表 2

	TPA/SiO <sub>2</sub> (モル比)	4点曲げ強度(MPa)
実施例 6	0.02	1.8
実施例 7	0.04	5.7
実施例 8	0.06	14.1
実施例 9	0.08	13.2
実施例 10	0.10	4.7
実施例 11	0.12	2.3
比較例 8	0.00	—
比較例 9	0.14	1.2
比較例 10	0.20	0.2

表 2 から、実施例 6 ～ 11 のように、結晶化途上のゼオライトからなるゼオライト成形体は、TPA (テトラプロピルアンモニウムイオン) / SiO<sub>2</sub> のモル比を 0.02 以上 0.12 以下に調整することにより、1.5 MPa 以上の強度が発現することがわかった。

#### 実施例 12 : 第 1 の発明 (3)

10% テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド溶液 (和光純薬工業 (株) 製) 15.26 g と テトラプロピルアンモニウムブロミド (和光純薬工業 (株) 製) 2.00 g を混合し、さらに蒸留水を 49.85 g、約 30 質量% シリカゾル (日産化学 (株) 製、スノーテックス S) 6.00 g を加えて、室温で 30 分間 マグネティック スターラー で攪拌した成膜用のゾルを調製した。

このゾルを、テフロン内筒付ステンレス製 100 ml 耐圧容器中に入れ、その中に実施例 3 で得られたゼオライト成形体を浸漬させ、180℃ のオーブン中で 18 時間反応させた。反応後の破断面を走査電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、第 1 図の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真に示すように、多孔質のゼオライト成形体上に約 17 μm の緻密層が形成されており、第 2 図に示す通り、X 線回折からこの緻密膜が MF I 型ゼオライトの膜であることが確認された。

以上のようにして得たゼオライト積層中間体を電気炉中500℃まで昇温し4時間保持してテトラプロピルアンモニウムを除去したところ、後述するローダミン試験でクラックが認められず、また、トリエチルベンゼンの浸透気化法でも分子の通過がなく、クラックのない緻密なゼオライト膜であることが確認された。

#### 実施例13：第1の発明（4）

実施例7で得られたゼオライト成形体を、実施例12におけると同様のゾルに浸漬し、テフロン内筒付ステンレス製100ml耐圧容器中に入れ、180℃のオーブン中で18時間反応させた。反応後の破断面をSEMで観察したところ、ゼオライト成形体上に実施例3におけると同様の緻密層が形成されており、X線回折からMFI型ゼオライトの膜であることが確認された。また、成膜前には非晶質であった成形体部分も、成膜処理によりMFI型ゼオライトに転化しており、ゼオライト成形体上にゼオライト膜が成膜されたゼオライト積層中間体を得た。

以上のようにして得たゼオライト積層中間体を電気炉中500℃まで昇温し4時間保持してテトラプロピルアンモニウムを除去したところ、表3に示すように、後述のローダミン試験でクラックが認められず、またトリイソプロピルベンゼン（TIPB）の浸透気化法でも分子の通過がなく、クラックのない緻密なゼオライト膜であることが確認された。

#### 比較例11：第1の発明（5）

実施例12と同様に調製したゾルに多孔質アルミナを浸漬し、実施例12におけると同じ方法でゼオライト膜を形成した。

この膜を、電気炉中500℃まで昇温し4時間保持してテトラプロピルアンモニウムを除去したところ、表3に示すように、後述のローダミン試験でクラックが認められ、またトリイソプロピルベンゼンの浸透気化法でも分子が通過しており、気密膜ではなかった。

#### 比較例12：第1の発明（6）

実施例12と同様に調製したゾルに多孔質窒化珪素を浸漬し、実施例12と同じ方法でゼオライト膜を形成した。

この膜を、電気炉中500℃まで昇温し4時間保持してテトラプロピルアンモニウムを除去したところ、表3に示すように、後述のローダミン試験でクラック

が認められ、またトリイソプロピルベンゼンの浸透気化法でも分子が通過しており、気密膜ではなかった。

比較例 13：第 1 の発明（7）

実施例 12 と同様に調製したゾルに多孔質ムライトを浸漬し、実施例 12 と同じ方法でゼオライト膜を形成した。

この膜を、電気炉中 500℃まで昇温し 4 時間保持してテトラプロピルアンモニウムを除去したところ、表 3 に示すように、後述のローダミン試験でクラックが認められ、またトリイソプロピルベンゼンの浸透気化法でも分子が通過しており、気密膜ではなかった。

比較例 14：第 1 の発明（8）

実施例 12 と同様に調製したゾルに多孔質シリカガラスを浸漬し、実施例 12 と同じ方法でゼオライト膜を形成した。

この膜を、電気炉中 500℃まで昇温し 4 時間保持してテトラプロピルアンモニウムを除去したところ、表 3 に示すように、後述のローダミン試験でクラックが認められ、またトリイソプロピルベンゼンの浸透気化法でも分子が通過しており、気密膜ではなかった。

比較例 15：第 1 の発明（9）

実施例 12 と同様に調製したゾルに多孔質コーディエライトを浸漬し、実施例 12 と同じ方法でゼオライト膜を形成した。

この膜を、電気炉中 500℃まで昇温し 4 時間保持してテトラプロピルアンモニウムを除去したところ、表 3 に示すように、後述のローダミン試験でクラックが認められ、またトリイソプロピルベンゼンの浸透気化法でも分子が通過しており、気密膜ではなかった。

表 3

	実施例12	実施例13	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15
クラック	無	無	有	有	有	有	有
TIPB 分子	阻止	阻止	通過	通過	通過	通過	通過

## 実施例14～18：第2の発明（1）

200mlテフロンビーカーに、約30質量%シリカゾル(日産化学(株)製 商品名：スノーテックスS)と、10%テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAOH)溶液(和光純薬工業(株)製)及びテトラプロピルアンモニウムブロミド(TPABr)(和光純薬工業(株)製)とを、これらのテトラプロピルアンモニウムイオン(TPA)とシリカゾルとの配合割合(TPA/SiO<sub>2</sub>)がモル比で0.04となるように、かつ、テトラプロピルアンモニウムイオン(TPA)の全量に対するテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAOH)及びテトラプロピルアンモニウムブロミド(TPABr)のそれぞれの配合割合[TPAOH/(TPAOH+TPABr)、及びTPABr/(TPAOH+TPABr)]がモル%で表4に示すものとなるよう調整して添加し、さらに、テトラプロピルアンモニウムブロミド(TPABr)の添加量(モル)と同量(モル)の水酸化ナトリウムを約2質量%水酸化ナトリウム水溶液を用い添加して、室温で30分間マグネティックスターラーで攪拌した後、さらに80℃に加熱しながらテフロン棒を用いて手動で攪拌混練を継続し、水分を蒸発させることにより無色の乾燥ゲルを得た。得られた乾燥ゲルをX線回折で結晶構造を調べたところ、非晶質であった。

この乾燥ゲルをメノウ乳鉢にて粉碎し、目開き355μmメッシュを通過した粉末を、金型一軸プレス成形(全圧1000kgf)で5×4×40mmの棒状及び直径18mmφ、厚さ1.8mmのディスク状にし、さらに冷間静水圧成形(1000kgf/cm<sup>2</sup>)を行い、成形体を得た。この成形体を、成形体重量と同重量の蒸留水を入れたテフロン内筒付ステンレス製100ml耐圧容器中に、

水と接触しないようにテフロン板の上に配置し、180℃のオーブン中で10時間自生水蒸気圧下で反応させた。反応後の成形体をX線回折で調べたところ、全ての組成でMFI型ゼオライトであった。この成形体を80℃で十分乾燥させ、ゼオライト成形体とした。

このようにして得たゼオライト成形体の破断面の微構造を、前述のように、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、その写真により、平均粒子径を算出したところ、表4、第3図に示すように、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) の全量に対するテトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) の配合割合  $[TPABr / (TPAOH + TPABr)]$  が、5、12.5、25、37.5、50モル%と増加するに従い、平均粒子径が、1.5、2.7、6.4、8.8、13.9  $\mu m$  と大きくなることがわかった。

実施例14～18の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を第4図～第8図にそれぞれ示す。

また、棒状のゼオライト成形体をJIS R 1601に準拠して四点曲げ強度を測定したところ、表4及び第9図に示すように、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) の全量に対するテトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) の配合割合  $[TPABr / (TPAOH + TPABr)]$  が、5、12.5、25、37.5、50モル%と増加するに従い、曲げ強度が低下し、また、第10図に示すように、平均粒子径が増加すると曲げ強度が低下することがわかった。

また、ディスク状のゼオライト成形体の圧力損失を測定したところ、表4に示すように、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) の全量に対するテトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) の配合割合  $[TPABr / (TPAOH + TPABr)]$  が、5、12.5、25、37.5、50モル%と増加するに従い、圧力損失が低下し、また、第11図に示すように、平均粒子径が増加すると圧力損失が低下することがわかった。

実施例19：第2の発明(2)

200mlテフロンビーカーに、約30質量%シリカゾル(日産化学(株)製 商品名：スノーテックスS)と、テトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr

r) (和光純薬工業(株)製)とを、このTPABrのテトラプロピルアンモニウムイオン(TPA)とシリカゾルとの配合割合(TPA/SiO<sub>2</sub>)がモル比で0.04となるように調整して添加し、さらに、テトラプロピルアンモニウムブロミド(TPABr)の添加量(モル)と同量(モル)の水酸化ナトリウムを約2質量%水酸化ナトリウム水溶液を用い添加して、室温で30分間マグネティックスターラーで攪拌した後、さらに80℃に加熱しながらテフロン棒を用いて手動で攪拌混練を継続し、水分を蒸発させることにより無色の乾燥ゲルを得た。得られた乾燥ゲルをX線回折で結晶構造を調べたところ、非晶質であった。

この乾燥ゲルを、実施例14～18と同様にしてゼオライト成形体を得た。

このゼオライト成形体の破断面の微構造を、実施例14～18と同様にして走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、その写真により、平均粒子径を算出したところ、平均粒子径は、24 μmであった(第3図参照)。走査型電子顕微鏡(SEM)写真を第12図に示す。

また、棒状のゼオライト成形体の四点曲げ強度を実施例14～18と同様にして測定したところ、表4、第9図及び第10図に示すように、2MPaであった。

また、表4、第11図に示すように、ディスク状のゼオライト成形体の圧力損失を実施例14～18と同様にして測定したところ、 $0.3 \times 10^{-3}$ 気圧であった。

#### 実施例20：第2の発明(3)

200mlテフロンビーカーに、約30質量%シリカゾル(日産化学(株)製 商品名：スノーテックスS)と、10%テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAOH)溶液(和光純薬工業(株)製)とを、このTPAOH溶液のテトラプロピルアンモニウムイオン(TPA)とシリカゾルとの配合割合(TPA/SiO<sub>2</sub>)がモル比で0.04となるように調整して添加し、室温で30分間マグネティックスターラーで攪拌して、スプレードライヤー用のテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAOH)とシリカゾルとの混合溶液を調製した。この混合溶液をスプレードライヤー装置(ヤマト科学(株)製 商品名：バルビスミニスプレーGA32型)で、噴霧空気圧1kgf/cm<sup>2</sup>、乾燥空気流量0.4 m<sup>3</sup>/min、送液量3ml/min、吹きこみ温度180℃の条件で乾燥させ、

乾燥ゲルを得た。得られた乾燥ゲルをX線回折で結晶構造を調べたところ、非晶質であった。

この乾燥ゲルを、実施例14～18と同様にしてゼオライト成形体を得た。

この成形体の破断面の微構造を、実施例14～18と同様にして走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、欠陥がなく、かつ粒子の粗密のない均質な構造であった。また、その写真により、平均粒子径を算出したところ、平均粒子径は、 $7.5\mu\text{m}$ であった。走査型電子顕微鏡（SEM）写真を第13図に示す。

また、棒状のゼオライト成形体の四点曲げ強度を実施例14～18と同様にして測定したところ、表4に示すように、 $6\text{MPa}$ であった。また、表4、第11図に示すように、ディスク状のゼオライト成形体の圧力損失を実施例14～18と同様にして測定したところ、 $0.6 \times 10^{-3}$ 気圧であった。

比較例16：第2の発明（4）

200mlテフロンビーカーに、約30質量%シリカゾル（日産化学（株）製 商品名：スノーテックスS）と、10%テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液（和光純薬工業（株）製）とを、このTPAOH溶液のテトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）とシリカゾルとの配合割合（TPA/ $\text{SiO}_2$ ）がモル比で0.04となるように調整して添加し、室温で30分間マグネティックスターラーで攪拌した後、さらに $80^\circ\text{C}$ に加熱しながらテフロン棒で手動で攪拌混練を継続し、水分を蒸発させることにより無色の乾燥ゲルを得た。得られた乾燥ゲルをX線回折で結晶構造を調べたところ、非晶質であった。

この乾燥ゲルを、実施例14～18と同様にしてゼオライト成形体を得た。

このゼオライト成形体の破断面の微構造を、実施例14～18と同様にして走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、その写真により、平均粒子径を算出したところ、平均粒子径は、 $0.8\mu\text{m}$ であった（第3図参照）。走査型電子顕微鏡（SEM）写真を第14図に示す。

また、棒状のゼオライト成形体の四点曲げ強度を実施例14～18と同様にして測定したところ、表4、第9図及び第10図に示すように、 $26\text{MPa}$ であった。

また、第11図に示すように、ディスク状のゼオライト成形体の圧力損失を实

実施例 14～18 と同様にして測定したところ、1.8 気圧であった。

実施例 14～20 及び比較例 16 で得られたゼオライト成形体の破断面の微構造の平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )、並びに実施例 14～20 及び比較例 16 で得られたゼオライト成形体の四点曲げ強度 (MPa) 及び圧力損失 (atm) を測定した結果をまとめて表 4 に示す。表 4 から、実施例 14～20 で得られたゼオライト成形体は、比較例 16 で得られたゼオライト成形体に比べ、その平均粒子径及び四点曲げ強度も実用上十分に大きく、さらに、その圧力損失が極めて小さいことがわかる。従って、実施例 14～20 で得られたゼオライト成形体のような圧力損失が極めて小さい成形体 (基体) の上にクラック等の欠陥のないゼオライト膜を積層、形成したゼオライト積層複合体を、分子ふるい膜等のガス分離膜や浸透気化膜として用いれば、ガス等の透過量の大きな、高機能なものとして使用することができることがわかる。

表 4

	全量 TPA に対する配合割合 (モル%)		乾燥ゲルの作製方法	ゼオライト成形体		
	TPAOH	TPABr		粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	四点曲げ強度 (MPa)	圧力損失 $\Delta P$ (気圧)
実施例 14	95.0	5.0	同上	1.5	27	0.9081
実施例 15	87.5	12.5	同上	2.7	22	0.5652
実施例 16	75.0	25.0	同上	6.4	13	0.0096
実施例 17	62.5	37.5	同上	8.8	10	0.0025
実施例 18	50.0	50.0	同上	13.9	8	0.0010
実施例 19	—	100	同上	24.0	2	0.0003
実施例 20	100	—	溶液の噴霧、乾燥	7.5	6	0.0006
比較例 16	100	—	80℃加熱、混練、乾燥	0.8	26	1.8

#### 実施例 21 : 第 2 の発明 (5)

10% テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液 (和光純薬工業 (株) 製) 15.26 g と テトラプロピルアンモニウムブロミド (TPA



Br) (和光純薬工業(株)製) 2.00 gを混合し、さらに蒸留水を49.85 g、約30質量%シリカゾル(日産化学(株)製 商品名:スノーテックスS) 6.00 gを、これらのSiO<sub>2</sub>/TPAOH/TPABr/水のモル比が1/0.25/0.25/125となるように加え、室温で30分間マグネティックスターラーで攪拌してゼオライト膜の成膜用ゾルを調製した。

このゾルをテフロン内筒付ステンレス製100ml耐圧容器中に入れ、実施例19のゼオライト成形体を浸漬させ、180℃のオーブン中で18時間反応させた。反応後の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、第22図のSEM写真に示すように、ゼオライト成形体上に約25μmの緻密層が形成されており、X線回折からこの緻密膜がMFI型ゼオライト膜であることが確認された。

以上のようにして得たゼオライト積層中間体を電気炉中500℃まで昇温し4時間保持してテトラプロピルアンモニウム(TPA)を除去したところ、ローダミン試験でクラックが認められず、また、トリエチルベンゼンの浸透気化法でも分子の通過がなく、クラックのない緻密なゼオライト積層複合体であることが確認された。

#### 実施例22: 第2の発明(6)

実施例20のゼオライト成形体上に、実施例21と同様にしてゼオライト積層中間体を得た。

以上のようにして得たゼオライト積層中間体を電気炉中500℃まで昇温し4時間保持してテトラプロピルアンモニウム(TPA)を除去したところ、ローダミン試験でクラックが認められず、また、トリエチルベンゼンの浸透気化法でも分子の通過がなく、クラックのない緻密なゼオライト積層複合体であることが確認された。

なお、熱膨張差によりゼオライト膜において生じるクラックは、8~50オングストローム程度の分子レベルのものであり、SEMでも検出することができない。そこで、本発明においては、上記クラックの測定方法として、下記の方法を用いた。

第1の方法(ローダミン試験)は、ゼオライト膜上にローダミンBを滴下して

クラックを可視化し、光学顕微鏡で観察する方法である。

第2の方法（浸透気化法）は、第15図に示すように、トリイソプロピルベンゼン（TIPB）分子20を真空ポンプ22により吸引し、ゼオライト膜21を通過させることにより、真空計23又はガスクロマトグラフでクラックの有無を確認する方法である。

#### 実施例23：第3の発明（1）

200mlテフロンビーカーに、約30質量%シリカゾル（日産化学（株）製 商品名：スノーテックスS）と、10%テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液（和光純薬工業（株）製）を、このTPAOH溶液のテトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）とシリカゾルとの配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>）がモル比で0.04となるように調整して添加し、室温で30分間マグネティックスターラーで攪拌した後、さらに80℃に加熱しながらテフロン棒を用いて手で攪拌混練を継続し、水分を蒸発させることにより無色の乾燥ゲルを得た。得られた乾燥ゲルをX線回折で結晶構造を調べたところ、非晶質であった。

この乾燥ゲル100gを500mlテフロン容器に取り、蒸留水100gと直径5mmのジルコニア玉石1200gを加え、ポットミル架台で24時間の湿式粉砕を行ってスラリーを得た。

第23図に示すように、このスラリーの粒度をレーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所（株）製 商品名：SALD-2000A）で調べたところ、10%体積粒子径が、0.5μm、50%体積粒子径が、0.9μm、90%体積粒子径が、1.8μmの分布であった。

スラリーを、目開き1000μmメッシュを通過させて、直径5mmのジルコニア玉石と分離して回収し、マグネティックスターラーで攪拌した。

このスラリーをスプレードライヤー装置（ヤマト科学（株）製 商品名：DL-41型）で、噴霧空気圧1kgf/cm<sup>2</sup>、乾燥空気流量0.8m<sup>3</sup>/min、送液量25ml/min、吹きこみ温度180℃の条件で乾燥させ、乾燥ゲル造粒粉を得た。

第24図に示すように、得られた乾燥ゲル造粒粉を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、最大粒径は40μmであった。

このようにして得た乾燥ゲル造粒粉を、金型一軸プレス成形（全圧1000 kgf）で5×4×40 mmの棒状及び直径18 mmφ、厚さ1.8 mmのディスク状にし、さらに冷間静水圧成形（全圧2500 kgf/cm<sup>2</sup>）を行い、成形体を得た。

この成形体を、成形体重量と同重量の蒸留水を入れたテフロン内筒付ステンレス製100 ml 耐圧容器中に、水と接触しないようにテフロン板の上に配置し、180℃のオーブン中で10時間自生水蒸気圧下で反応させた。反応後の成形体をX線回折で調べたところ、MFI型ゼオライトであった。この成形体を80℃で十分乾燥させ、ゼオライト成形体とした。

このようにして得たゼオライト成形体の破断面の微構造を、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、その写真により、均質度を算出したところ、健全部の面積が100%で、第25図及び第26図に示すように、粒子の脱粒がなく、かつ粒子の粗密のない均質なものであった。また、平均粒子径は、SEM写真から0.8 μmであった。

また、棒状のゼオライト成形体をJIS R 1601に準拠して四点曲げ強度を測定したところ、曲げ強度は、25 MPaであった。また、ディスク状のゼオライト成形体の圧力損失を測定したところ、0.18 気圧であった。

#### 実施例24：第3の発明（2）

200 ml テフロンビーカーに、約30質量%シリカゾル（日産化学（株）製 商品名：スノーテックスS）と、10%テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液（和光純薬工業（株）製）とを、このTPAOH溶液のテトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）とシリカゾルとの配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>）がモル比で0.04となるように調整して添加し、室温で30分間マグネティックスターラーで攪拌して、スプレードライヤー用のテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）とシリカゾルとの混合溶液を調製した。この混合溶液をスプレードライヤー装置（ヤマト科学（株）製 商品名：バルビスミニスプレーGA32型）で、噴霧空気圧1 kgf/cm<sup>2</sup>、乾燥空気流量0.4 m<sup>3</sup>/min、送液量3 ml/min、吹きこみ温度180℃の条件で乾燥させ、乾燥ゲルを得た。得られた乾燥ゲルをX線回折で結晶構造を調べたところ、非晶

質であった。

第27図に示すように、この乾燥ゲルの微構造を、実施例23と同様にして走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、最大粒子径は、約 $15\mu\text{m}$ であった。

この乾燥ゲルを、金型一軸プレス成形（全圧 $1000\text{kgf}$ ）で $5\times 4\times 40\text{mm}$ の棒状及び直径 $18\text{mm}\phi$ 、厚さ $1.8\text{mm}$ のディスク状にし、さらに冷間静水圧成形（ $1000\text{kgf}/\text{cm}^2$ ）を行い、成形体を得た。この成形体を実施例23と同様にして $180^\circ\text{C}$ のオープン中で10時間自生水蒸気圧下で反応させ、ゼオライト成形体を得た。

このゼオライト成形体の破断面の微構造を、実施例23と同様にして走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、健全部の面積が $100\%$ で、第28図及び第29図に示すように、欠陥がなく、かつ粒子の粗密のない均質な構造であった。また、その写真により、平均粒子径を算出したところ、平均粒子径は $7.5\mu\text{m}$ であった。

また、棒状のゼオライト成形体の四点曲げ強度を実施例23と同様にして測定したところ、 $6\text{MPa}$ であった。また、ディスク状のゼオライト成形体の圧力損失を測定したところ、 $0.6\times 10^{-3}$ 気圧であった。

比較例17：第3の発明（3）

200mlテフロンビーカーに、約30質量%シリカゾル（日産化学（株）製 商品名：スノーテックスS）と、10%テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液（和光純薬工業（株）製）を、このTPAOH溶液のテトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）とシリカゾルとの配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>）がモル比で0.04となるように調整して添加し、室温で30分間マグネティックスターラーで攪拌した後、さらに $80^\circ\text{C}$ に加熱しながらテフロン棒を用いて手動で攪拌混練を継続し、水分を蒸発させることにより無色の乾燥ゲルを得た。得られた乾燥ゲルをX線回折で結晶構造を調べたところ、非晶質であった。

この乾燥ゲルをメノウ乳鉢で粉碎し、目開き $355\mu\text{m}$ メッシュを通過させた。

第30図に示すように、粉碎後の乾燥ゲルの外表面の微構造をSEMで観察したところ、約 $50\mu\text{m}$ の角張った粒子が多く見られた。

このようにして得た乾燥ゲルを、金型一軸プレス成形（全圧1000 kgf）で5×4×40 mmの棒状及び直径18 mmφ、厚さ1.8 mmのディスク状にし、さらに冷間静水圧成形（1000 kgf/cm<sup>2</sup>）を行い、成形体を得た。

この成形体を、成形体重量の同重量の蒸留水を入れたテフロン内筒付ステンレス製100 ml 耐圧容器中に、水と接触しないようにテフロン板の上に配置し、180℃のオープン中で10時間自生水蒸気圧下で反応させた。反応後の成形体をX線回折で調べたところ、MFI型ゼオライトであった。この成形体を80℃で十分乾燥させ、ゼオライト成形体とした。

このようにして得たゼオライト成形体の破断面の微構造を、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、その写真により、均質度を算出したところ、健全部の面積が62%で、第31図及び第32図に示すように、脱粒による欠陥の存在及び粒子が部分的に密になっている様子が観察された。また、平均粒子径は、SEM写真から0.8 μmであることがわかった。

また、棒状のゼオライト成形体をJIS R 1601に準拠して四点曲げ強度を測定したところ、曲げ強度は、26 MPaであった。また、ディスク状のゼオライト成形体の圧力損失を測定したところ、1.8気圧であった。

実施例23、24及び比較例17で得られたゼオライト成形体の破断面の微構造の均質度〔健全部の面積（%）〕及び平均粒子径（μm）、並びに実施例23、24及び比較例17で得られたゼオライト成形体の四点曲げ強度（MPa）及び圧力損失（atm）を測定した結果をまとめて表5に示す。

表5から、実施例23、24で得られたゼオライト成形体は、比較例17で得られたゼオライト成形体に比べ、健全部の面積が極めて大きい（欠陥がない）ことがわかる。また、その平均粒子径及び四点曲げ強度も実用上十分に大きく、さらに、その圧力損失が極めて小さいことがわかる。従って、実施例23、24で得られたゼオライト成形体のような圧力損失が極めて小さい成形体（基体）の上にクラック等の欠陥のないゼオライト膜を積層、形成したゼオライト積層複合体を、分子ふるい膜等のガス分離膜や浸透気化膜として用いれば、ガス等の透過量の大きな、高機能なものとして使用することができることがわかる。

表 5

	微構造の均質度 (健全部の面積 (%))	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	四点曲げ強度 (MPa)	圧力損失 $\Delta P$ (atm)
実施例 23	100	0.8	25	0.18
実施例 24	100	7.5	6	0.0006
比較例 17	62	0.8	26	1.80

## 実施例 25 : 第 3 の発明 (4)

10%テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液 (和光純薬工業 (株) 製) 15.26 g とテトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) (和光純薬工業 (株) 製) 2.00 g を混合し、さらに蒸留水を 49.85 g、約 30 質量%シリカゾル (日産化学 (株) 製 商品名: スノーテックス S) 6.00 g を、これらの  $\text{SiO}_2$ /TPAOH/TPABr/水のモル比が 1/0.25/0.25/125 となるように加え、室温で 30 分間マグネティックスターラーで攪拌したゼオライト膜の成膜用ゾルを調製した。

このゾルをテフロン内筒付ステンレス製 100 ml 耐圧容器中に入れ、実施例 23 で得られたゼオライト成形体を浸漬させ、180°C のオーブン中で 18 時間反応させた。反応後の破断面の微構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、第 35 図の SEM 写真に示すように、ゼオライト成形体上に約 25  $\mu\text{m}$  の緻密層が形成されており、X線回折からこの緻密膜が MFI 型ゼオライト膜であることが確認された。

以上のようにして得たゼオライト積層中間体を電気炉中 500°C まで昇温し 4 時間保持してテトラプロピルアンモニウム (TPA) を除去したところ、ローダミン試験でクラックが認められず、また、トリエチルベンゼンの浸透気化法でも分子の通過がなく、クラックのない緻密なゼオライト積層複合体であることが確認された。

## 実施例 26 : 第 3 の発明 (5)

実施例 24 で得られたゼオライト成形体上に、実施例 25 と同様にしてゼオライト積層中間体を得た。

以上のようにして得られたゼオライト積層中間体を電気炉中500℃まで昇温し4時間保持してテトラプロピルアンモニウム(TPA)を除去したところ、ローダミン試験でクラックが認められず、また、トリエチルベンゼンの浸透気化法でも分子の通過がなく、クラックのない緻密なゼオライト積層複合体であることが確認された。

#### 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によって、クラックを発生させることなくその上にゼオライト膜を形成かつ維持し得るとともに、分子ふるい膜等のガス分離膜や浸透気化膜として用いた場合、圧力損失の減少及び機械的強度の維持向上のいずれをも満足するゼオライト成形体、このゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成したゼオライト積層中間体、このゼオライト積層中間体を仮焼して形成したゼオライト積層複合体及びそれらの製造方法を提供することができる。従って、本発明は、高分画能の分離膜や高性能の触媒担体が要求される分野及び耐熱性、耐薬品性が要求される分野(例えば、石油化学、水処理、薬品、食品分野等)において特に有効に用いられる。

## 請求の範囲

1. ゼオライトからなる多孔質のゼオライト成形体であって、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) とシリカゾルとの配合割合 (TPA/SiO<sub>2</sub>) がモル比で0.015~0.08であり、かつ完全に結晶化したゼオライトからなることを特徴とするゼオライト成形体。
2. ゼオライトからなる多孔質のゼオライト成形体であって、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) とシリカゾルとの配合割合 (TPA/SiO<sub>2</sub>) がモル比で0.02~0.12であり、かつ結晶化途上のゼオライトからなることを特徴とするゼオライト成形体。
3. 請求項1又は2に記載のゼオライト成形体が鋳型剤を含有するものであり、その上に同一又は類似の組成の鋳型剤を含有するゼオライト膜が積層されてなることを特徴とするゼオライト積層中間体。
4. 請求項3に記載のゼオライト積層中間体を仮焼して前記ゼオライト成形体及び前記鋳型剤を含有するゼオライト膜から前記鋳型剤を除去することにより形成された、前記ゼオライト成形体上に前記ゼオライト膜が積層されてなることを特徴とするゼオライト積層複合体。
5. テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) とシリカゾルとの配合割合 (TPA/SiO<sub>2</sub>) がモル比で0.015~0.08であり、かつ完全に結晶化したゼオライトからなるとともに、鋳型剤を含有するゼオライト成形体の上に、同一又は類似の組成のゼオライト膜を積層した後仮焼して、前記ゼオライト膜及び前記ゼオライト成形体から同時に鋳型剤を除去し、前記ゼオライト成形体上に前記ゼオライト膜を積層したゼオライト積層複合体を得ることを特徴とするゼオライト積層複合体の製造方法。
6. テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) とシリカゾルとの配合割合 (TPA/SiO<sub>2</sub>) がモル比で0.02~0.12であり、かつ結晶化途上のゼオライトからなるとともに、鋳型剤を含有するゼオライト成形体上に、同一又は類似の組成のゼオライト膜を積層した後仮焼して、前記ゼオライト膜及び前記ゼオライト成形体から同時に鋳型剤を除去し、前記ゼオライト成形体上に前記ゼオライト膜を積層したゼオライト積層複合体を得ることを特徴とするゼオライト積



層複合体の製造方法。

7. ゼオライトからなる多孔質のゼオライト成形体であつて、

平均粒子径が $1.0\mu\text{m}$ 以上、曲げ強度が $1.5\text{MPa}$ 以上、かつ、その肉厚を $1.8\text{mm}$ としたときの、ヘリウムガスの透過量 $10\text{ml}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ における供給側圧力と透過側圧力との差が、 $1.0$ 気圧以下であることを特徴とするゼオライト成形体。

8. 請求項7に記載のゼオライト成形体が鑄型剤を含有するものであり、その上に同一又は類似の組成の鑄型剤を含有するゼオライト膜が積層されてなることを特徴とするゼオライト積層中間体。

9. 請求項8に記載のゼオライト積層中間体を仮焼して前記ゼオライト成形体及び前記鑄型剤を含有するゼオライト膜から前記鑄型剤を除去することにより形成された、前記ゼオライト成形体上に前記ゼオライト膜が積層されてなることを特徴とするゼオライト積層複合体。

10. シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液及びテトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) を、これらのテトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) の全量に対するテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 及びテトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) のそれぞれの配合割合  $[\text{TPAOH}/(\text{TPAOH}+\text{TPABr})]$ 、及び  $\text{TPABr}/(\text{TPAOH}+\text{TPABr})$  が、 $0\sim 99$ モル%及び $100\sim 1$ モル%となるように調整して添加し、得られた調製液を混練して乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化処理することを特徴とするゼオライト成形体の製造方法。

11. シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を添加し、得られた調製液を噴霧して、乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化処理することを特徴とするゼオライト成形体の製造方法。

12. シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液及びテトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) を、これらのテトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) の全量に対するテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 及びテトラプロピルアンモニウムブロミド (T

PABr)のそれぞれの配合割合 $[\text{TPAOH}/(\text{TPAOH}+\text{TPABr})]$ 、及び $\text{TPABr}/(\text{TPAOH}+\text{TPABr})]$ が、0～99モル%及び100～1モル%となるように調整して添加し、得られた調製液を混練して乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化处理して、ゼオライト成形体を得、得られた前記ゼオライト成形体を前記調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬して、水熱合成して、前記ゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成して、前記ゼオライト成形体と前記鑄型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成することを特徴とするゼオライト積層中間体の製造方法。

13. シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAOH)溶液を添加し、得られた調製液を噴霧して乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化处理して、ゼオライト成形体を得、得られた前記ゼオライト成形体を前記調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬して、水熱合成して、前記ゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成して、前記ゼオライト成形体と前記鑄型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成することを特徴とするゼオライト積層中間体の製造方法。

14. シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAOH)溶液及びテトラプロピルアンモニウムブロミド(TPABr)を、これらのテトラプロピルアンモニウムイオン(TPA)の全量に対するテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAOH)及びテトラプロピルアンモニウムブロミド(TPABr)のそれぞれの配合割合 $[\text{TPAOH}/(\text{TPAOH}+\text{TPABr})]$ 、及び $\text{TPABr}/(\text{TPAOH}+\text{TPABr})]$ が、0～99モル%及び100～1モル%となるように調整して添加し、得られた調製液を混練して乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化处理して、ゼオライト成形体を得、得られた前記ゼオライト成形体を前記調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬して、水熱合成して、前記ゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成して、前記ゼオライト成形体と前記鑄型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成するとともに、この積層体を仮焼して鑄型剤を同時に除去することを特徴とするゼオライト積層複合体の製造方法。

15. シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAOH)

溶液を添加し、得られた調製液を噴霧して乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化处理して、ゼオライト成形体を得、得られた前記ゼオライト成形体を前記調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬して、水熱合成して、前記ゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成して、前記ゼオライト成形体と前記鑄型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成するとともに、この積層体を仮焼して鑄型剤を同時に除去することを特徴とするゼオライト積層複合体の製造方法。

16. ゼオライトからなる粒子から構成された多孔質のゼオライト成形体であって、

成形体の破断面の微構造観察において、前記ゼオライト成形体を構成する粒子のうち粒界破壊することにより個々の粒子が明瞭に観察される部分（健全部）の面積が、全破断面積の70%以上を占有することを特徴とするゼオライト成形体。

17. 請求項16に記載のゼオライト成形体が鑄型剤を含有するものであり、その上に同一又は類似の組成の鑄型剤を含有するゼオライト膜が積層されてなることを特徴とするゼオライト積層中間体。

18. 請求項17に記載のゼオライト積層中間体を仮焼して前記ゼオライト成形体及び前記鑄型剤を含有するゼオライト膜から前記鑄型剤を除去することにより形成された、前記ゼオライト成形体上にゼオライト膜が積層されてなることを特徴とするゼオライト積層複合体。

19. シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）と前記シリカゾルとの配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>）がモル比で0.015～0.08となるように添加し、得られた調製液を混練して乾燥し、得られた乾燥ゲルを湿式粉碎し、得られたスラリーを噴霧して、乾燥し、得られた乾燥ゲル造粒物を成形、結晶化处理することを特徴とするゼオライト成形体の製造方法。

20. シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン（TPA）と前記シリカゾルとの配合割合（TPA/SiO<sub>2</sub>）がモル比で0.015～0.08となるように添加し、得られた調製液を噴霧して、乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化处理する

ことを特徴とするゼオライト成形体の製造方法。

21. シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) と前記シリカゾルとの配合割合 (TPA/SiO<sub>2</sub>) がモル比で0.015~0.08となるように添加し、得られた調製液を混練して乾燥し、得られた乾燥ゲルを湿式粉碎し、得られたスラリーを噴霧、乾燥し、乾燥ゲル造粒物を成形、結晶化处理して、ゼオライト成形体を得、得られた前記ゼオライト成形体を前記調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬し、水熱合成して、前記ゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成して、前記ゼオライト成形体と前記鑄型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成することを特徴とするゼオライト積層中間体の製造方法。

22. シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) と前記シリカゾルとの配合割合 (TPA/SiO<sub>2</sub>) がモル比で0.015~0.08となるように添加し、得られた調製液を噴霧して、乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化处理して、ゼオライト成形体を得、得られた前記ゼオライト成形体を前記調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬し、水熱合成して、前記ゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成して、前記ゼオライト成形体と前記鑄型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成することを特徴とするゼオライト積層中間体の製造方法。

23. シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) と前記シリカゾルとの配合割合 (TPA/SiO<sub>2</sub>) がモル比で0.015~0.08となるように添加し、得られた調製液を混練して乾燥し、得られた乾燥ゲルを湿式粉碎し、得られたスラリーを噴霧、乾燥し、得られた乾燥ゲル造粒物を成形、結晶化处理して、ゼオライト成形体を得、得られた前記ゼオライト成形体を前記調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬し、水熱合成して、前記ゼオライト成形体上に鑄型剤を含有するゼオライト膜を形成して、前記ゼオライト成形体と前記鑄型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成するとともに、この積層体を仮焼して鑄型剤を同時に除去することを特徴とするゼオライト積層複合体の製造方法。

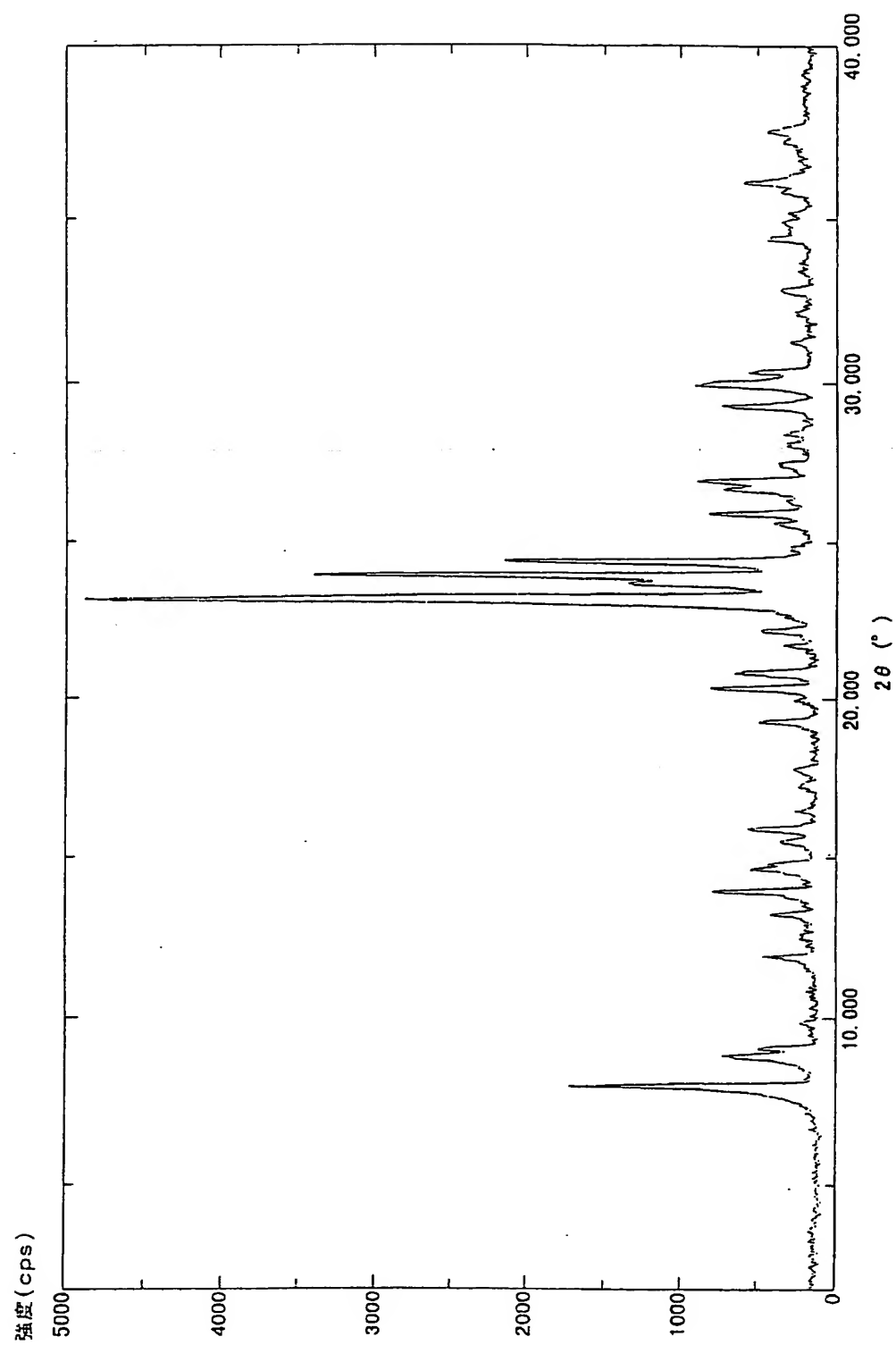
24. シリカゾルに、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) 溶液を、テトラプロピルアンモニウムイオン (TPA) と前記シリカゾルとの配合割合 (TPA/SiO<sub>2</sub>) がモル比で0.015~0.08となるように添加し、得られた調製液を噴霧して、乾燥し、得られた乾燥ゲルを成形、結晶化处理して、ゼオライト成形体を得、得られた前記ゼオライト成形体を前記調製液と同一又は類似の組成の溶液に浸漬し、水熱合成して、前記ゼオライト成形体上に鋳型剤を含有するゼオライト膜を形成して、前記ゼオライト成形体と前記鋳型剤を含有するゼオライト膜との積層体を形成するとともに、この積層体を仮焼して鋳型剤を同時に除去することを特徴とするゼオライト積層複合体の製造方法。

第1図

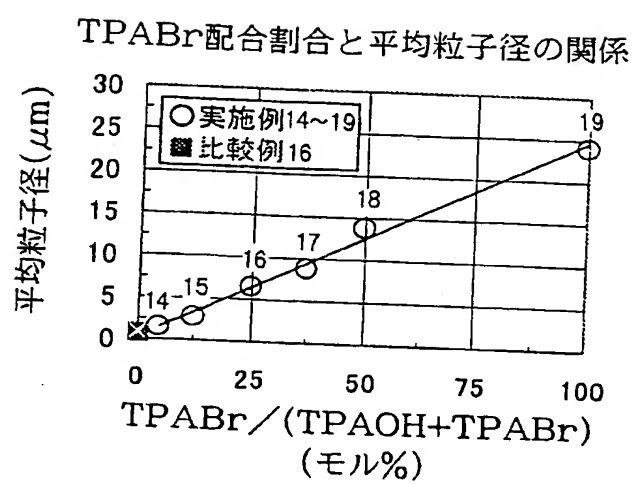


2/24

第2図



## 第3図





第4図



10  $\mu$ m

第5図



10  $\mu$ m

第6図



10 μm

第7図



10 μm

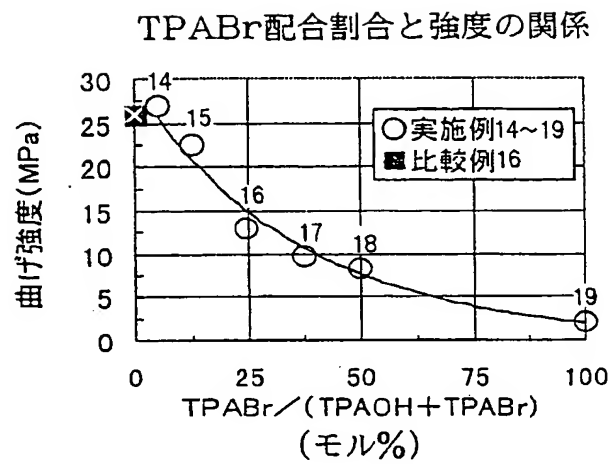
第8図



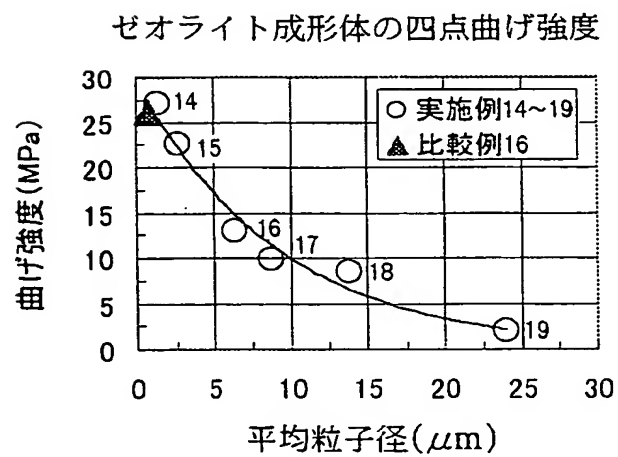
—  
10 $\mu$ m

7/24

第9図

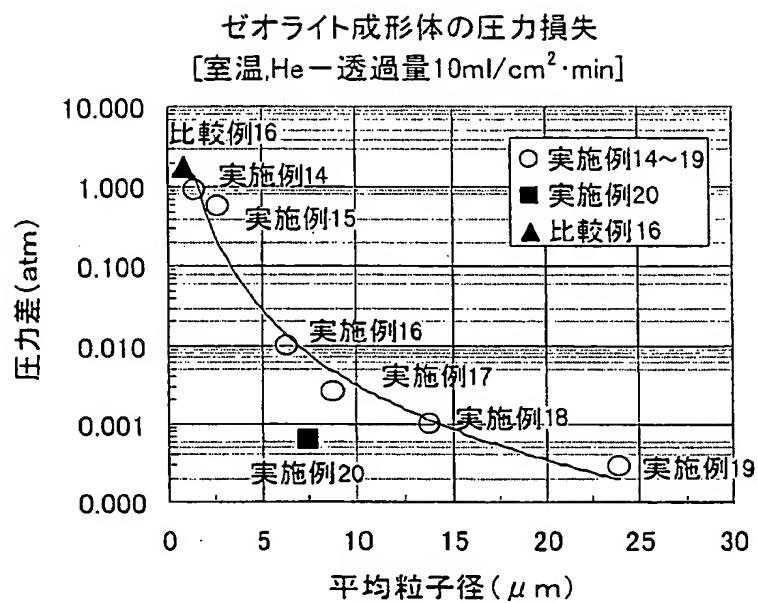


第10図

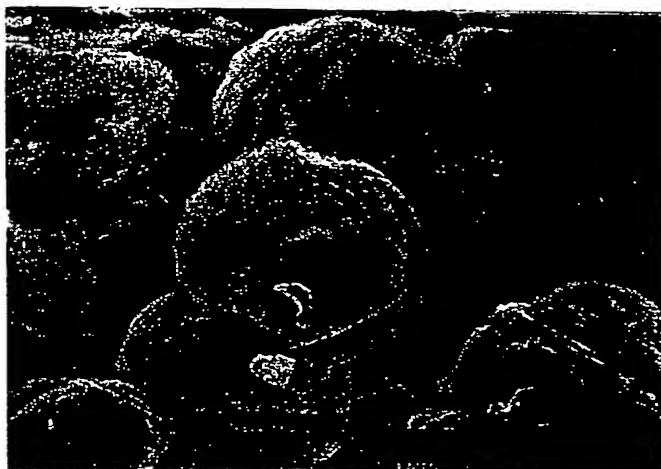


8/24

## 第11図



第12図



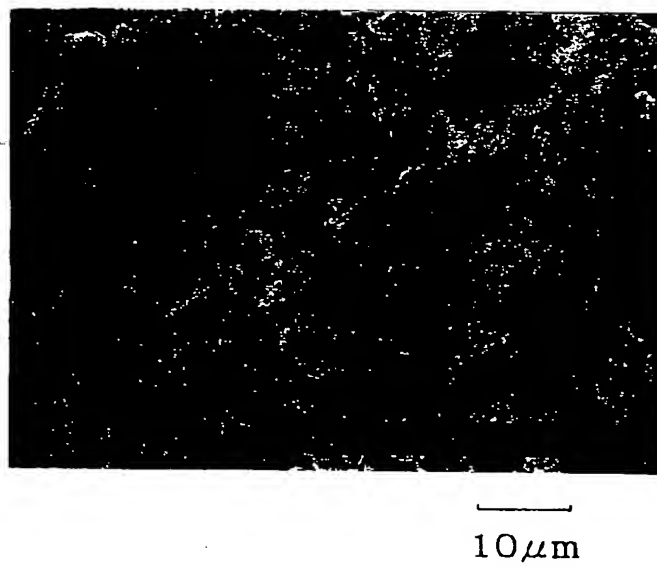
10  $\mu$ m

第13図



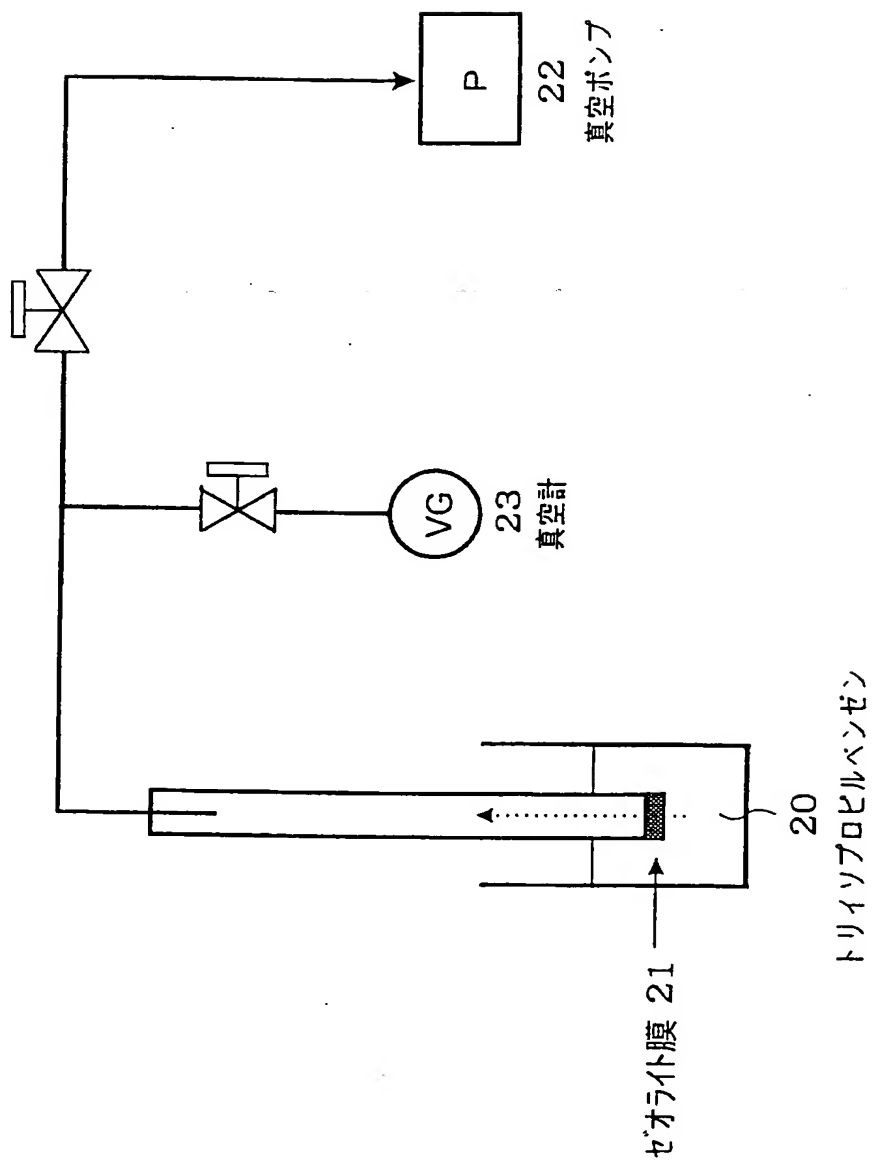
10  $\mu$ m

第14図



11/24

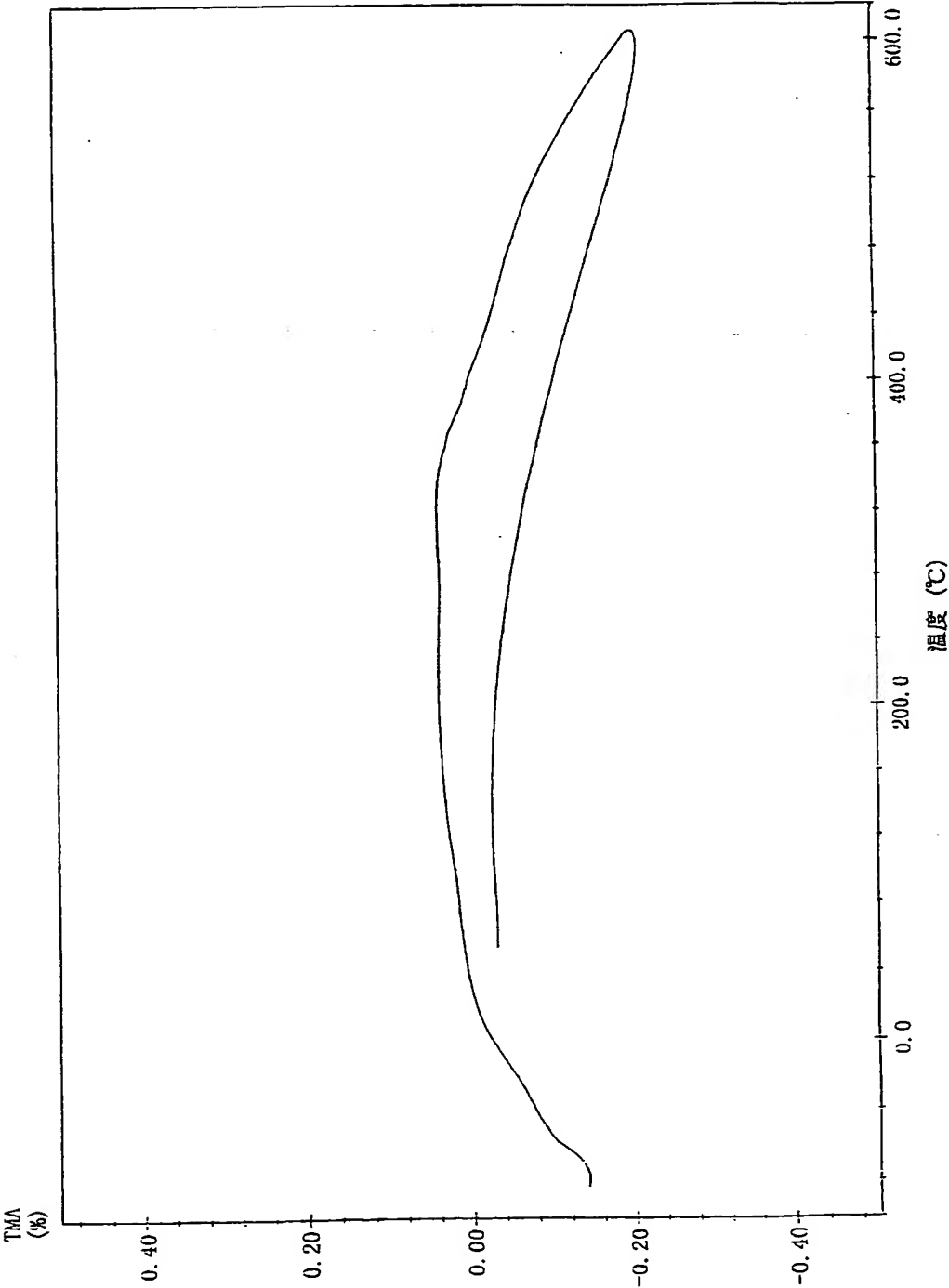
第15図





12/24

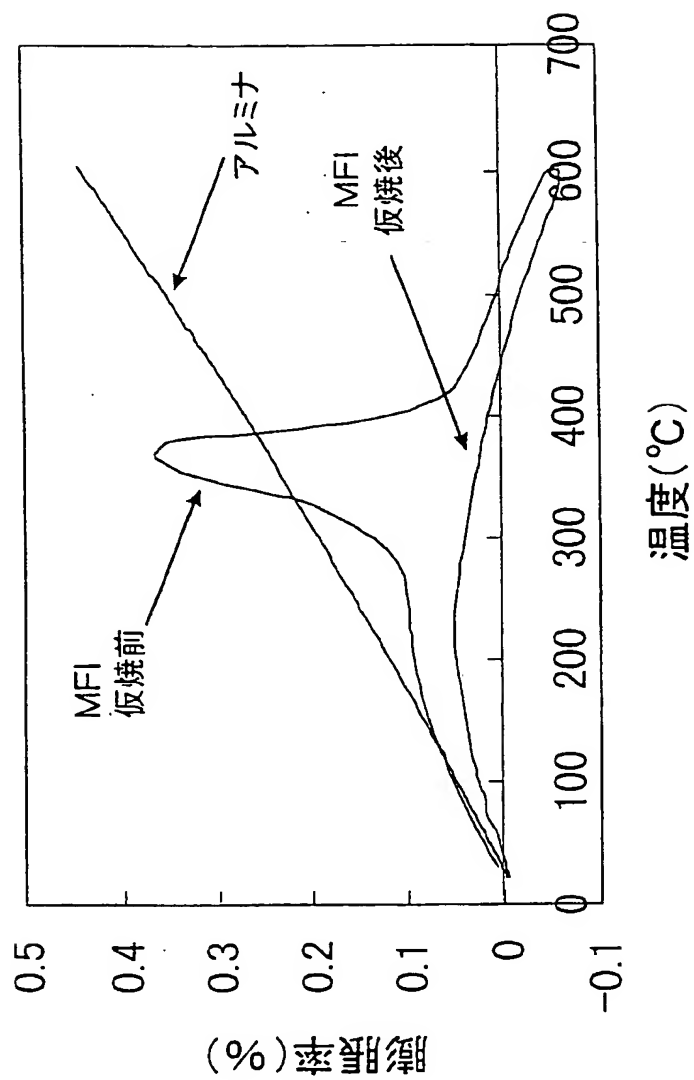
第16図



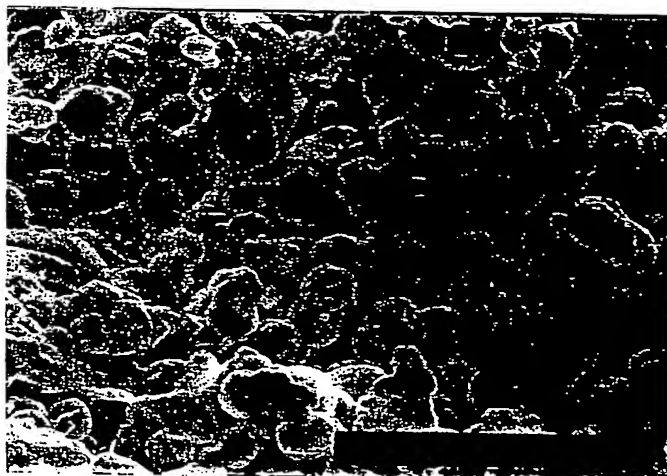
13/24

第17図

## アルミナとMFIゼオライトの熱膨張率

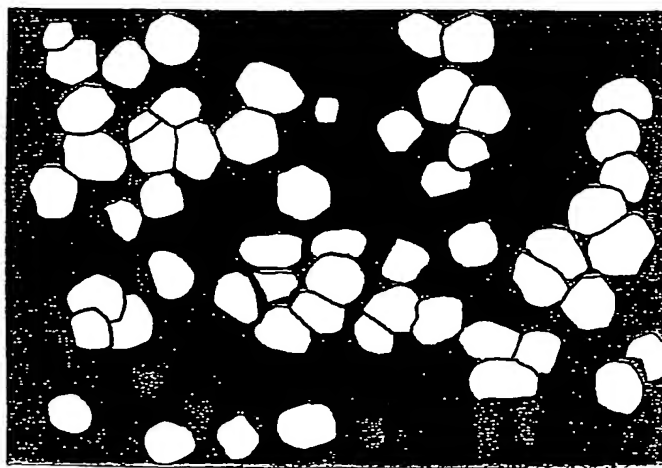


第18図



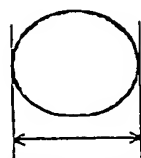
100 μm

第19図



100 μm

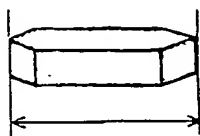
第20(a)図



最大長さ

球状粒子の場合

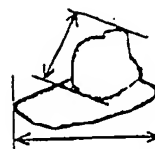
第20(b)図



最大長さ

板状粒子の場合

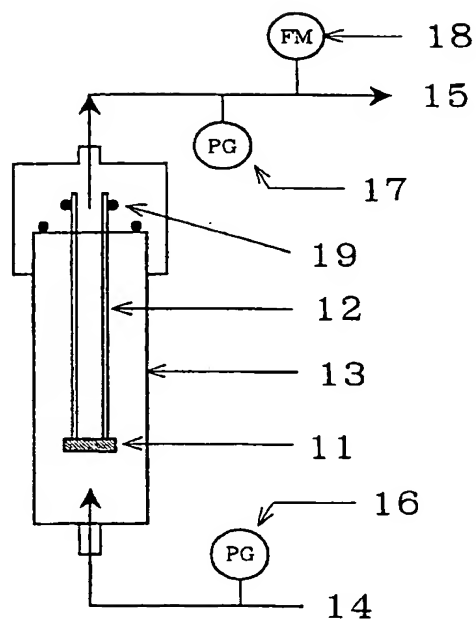
第20(c)図



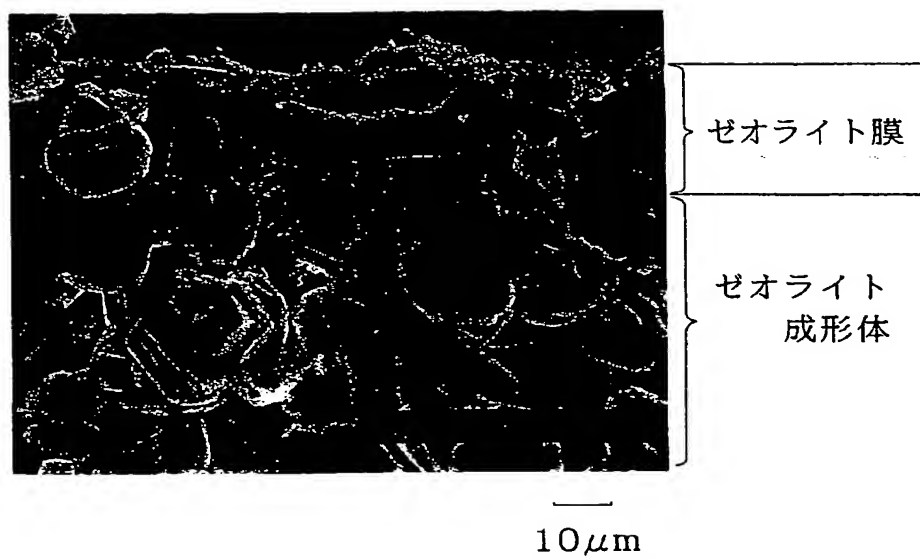
最大長さ

不規則形状の場合

第21図

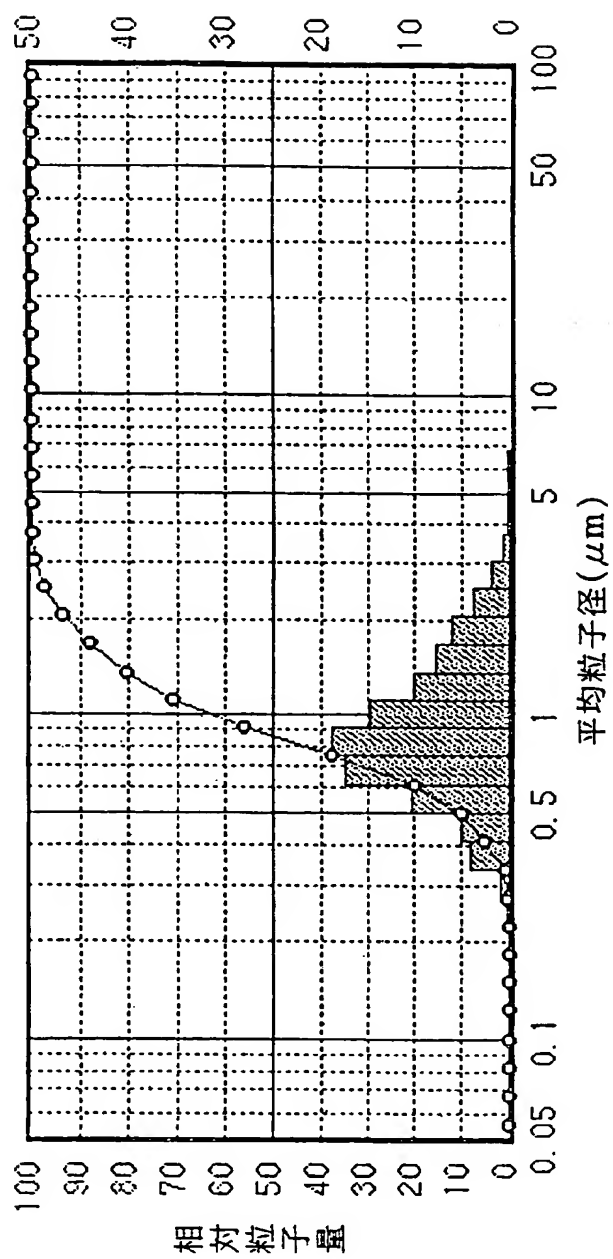


第22図

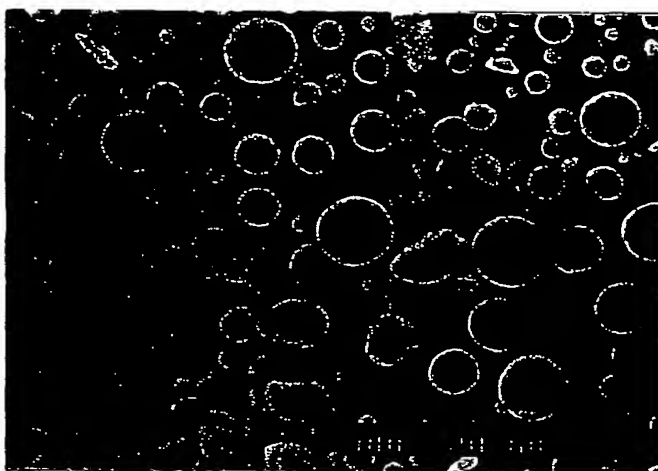


17/24

第23図



第24図



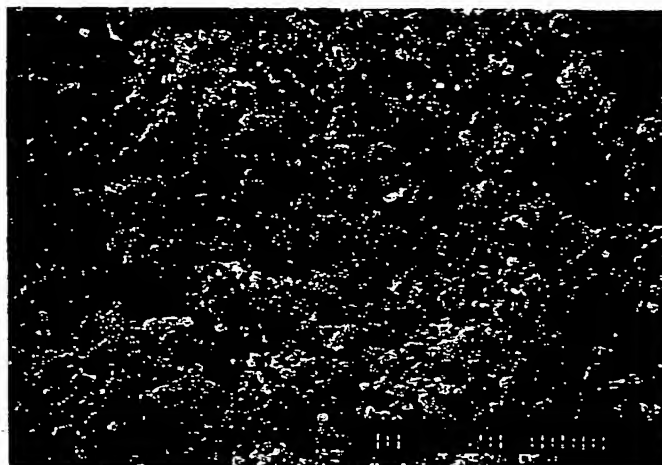
100 $\mu$ m

第25図



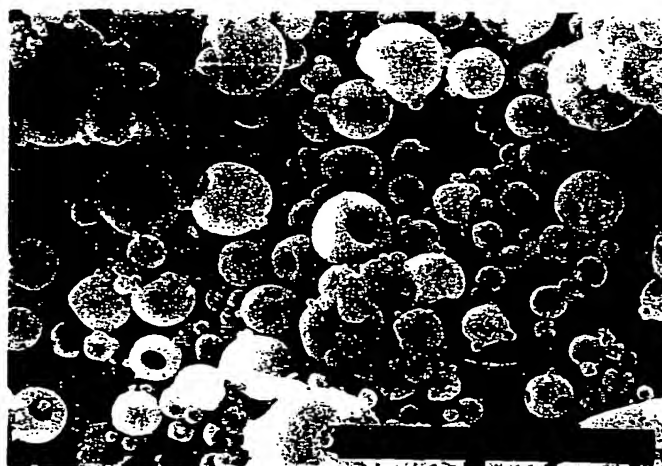
100 $\mu$ m

第26図



10  $\mu$ m

第27図

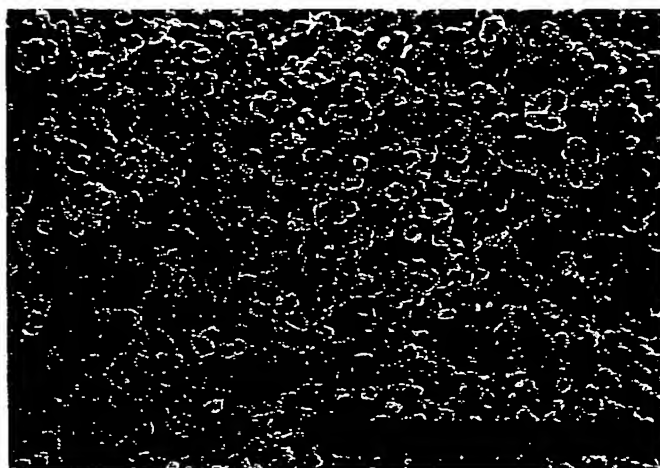


10  $\mu$ m

差替え用紙 (規則26)

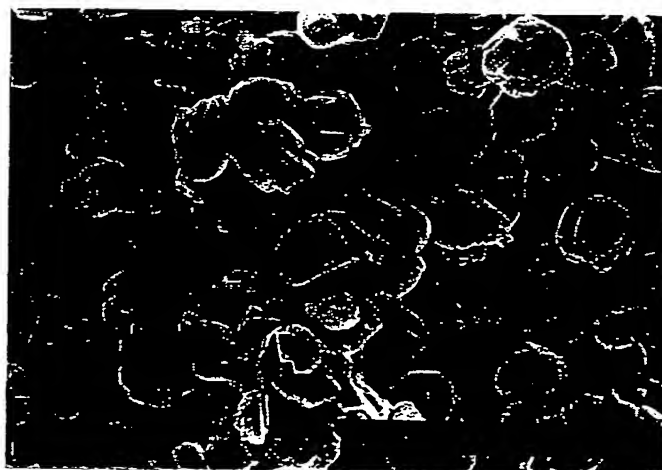


第28図



100 $\mu$ m

第29図



10 $\mu$ m

第30図



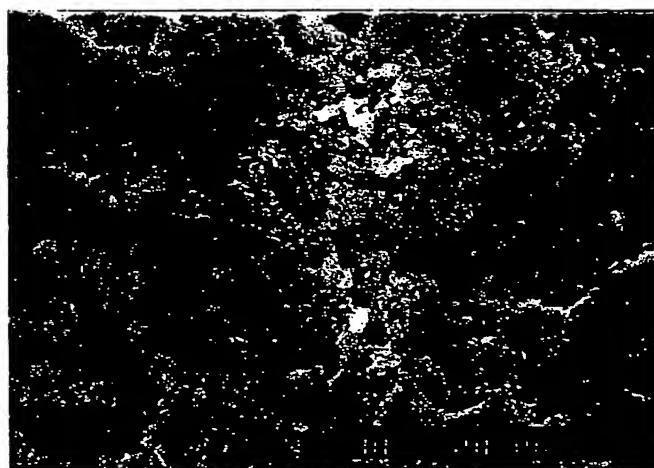
100 $\mu$ m

第31図



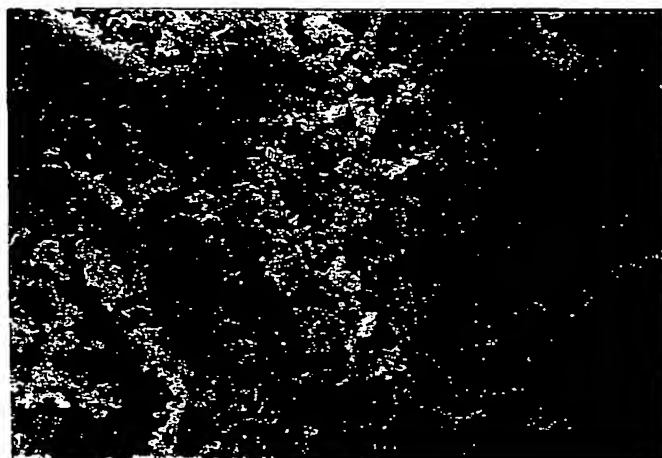
100 $\mu$ m

第32図



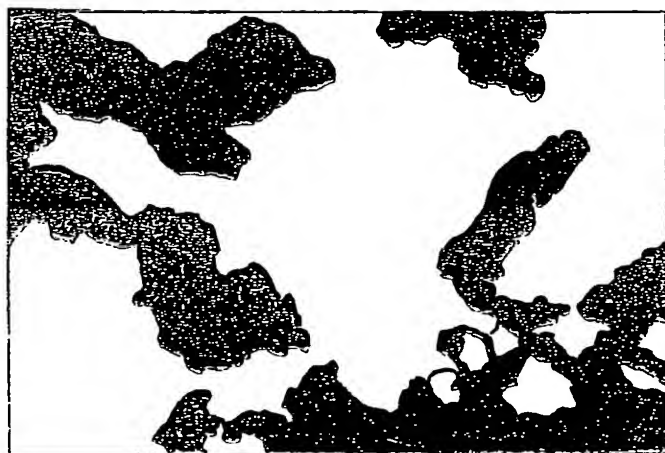
10  $\mu$ m

第33図



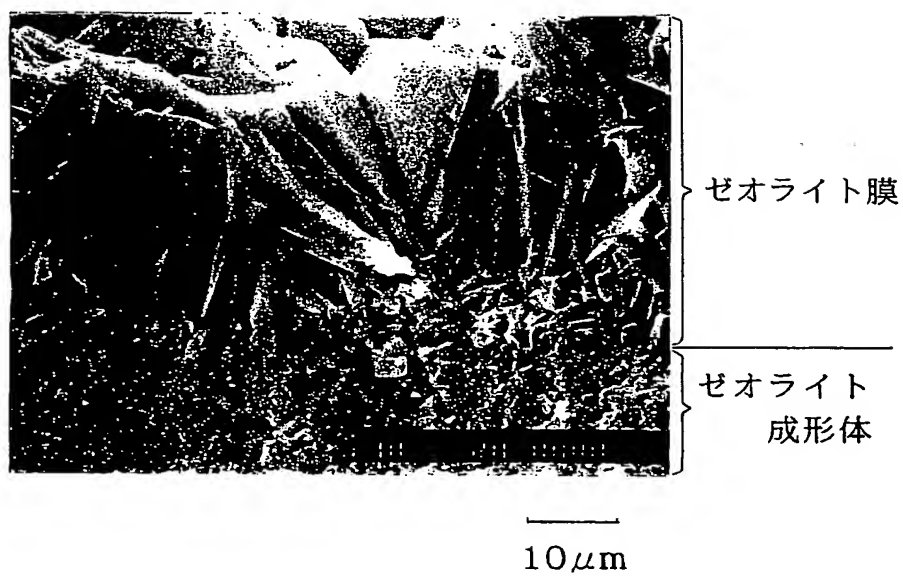
10  $\mu$ m

第34図



10  $\mu$ m

第35図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01562

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> C1B39/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> C01B39/04-39/54, B01J29/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX PA	WO, 00/23378, A1 (NGK Insulators, Ltd.), 27 April, 2000 (17.04.00), Full text & AU, 6006299, B	16-18 1-15, 19-24
X A	EP, 152485, A1 (Toa Nenryo Kogyo Kabushiki Kaisha), 28 August, 1985 (28.08.95), Full text & JP, 59-162952, A, Full text	16 1-15, 17-24
PX PA	JP, 2000-327327, A (Kubota Corporation), 28 November, 2000 (28.11.00), Full text (Family: none)	16 1-15, 17-24
X A	JP, 6-183727, A (Tosoh Corp.), 05 July, 1994 (05.07.94), Full text (Family: none)	16 1-15, 17-24
X A	JP, 61-72621, A (Toa Nenryo Kogyo K.K.), 14 April, 1986 (14.04.96), Full text (Family: none)	16 1-15, 17-24
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 22 May, 2001 (22.05.01)		Date of mailing of the international search report 05 June, 2001 (05.06.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01562

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP, 778076, A1 (Institut Français du Pétrole), 11 June, 1997 (11.06.97), Claims 1,3 & JP, 09-173799, A, Claims 1,3 & US, 6140263, A, Claims 1,3	16 1-15, 17-24
A	JP, 5-146684, A (Nikko Kyodo Co., Ltd.), 15 June, 1993 (15.06.93), Full text (Family: none)	1-24

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01562

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Inventions described in claims 1 to 6 relate to a zeolite formed product, a zeolite laminate or a method for the preparation thereof which has the purpose of forming a zeolite film on the formed product or the laminate even under hot and moist circumstances without fracture and maintaining the function of the film for a long time without the fracture of the film. Inventions described in claims 7 to 15 relate to a zeolite formed product, a zeolite laminate or a method for the preparation thereof which has the purpose of forming a zeolite film thereon and maintaining it without causing a crack and also of reducing pressure loss and improving mechanical strength in the use as a gas separation membrane or a pervaporation. Inventions described in claims 16 to 24 have the purpose of producing a homogeneous zeolite formed product and thus reducing pressure loss and maintaining and improving mechanical strength.

Accordingly, it is clear that the inventions described in all claims have no common problems to be solved and therefore claims 1 to 24 do not comply with the requirement of unity of invention.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/01562

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' C01B39/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' C01B39/00-39/54, B01J29/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX PA	WO, 00/23378, A1 (日本碍子株式会社) 27. 4月. 2000 (27. 04. 00), 全文参照 & AU, 6006299, B	16-18 1-15, 19-24
X A	EP, 152485, A1 (TOA NENRYO KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 28. 8月. 1985 (28. 08. 85), 全文参照 & JP, 59-162952, A, 全文参照	16 1-15, 17-24
PX PA	JP, 2000-327327, A (株式会社クボタ) 28. 11月. 2000 (28. 11. 00), 全文参照 (ファミリーなし)	16 1-15, 17-24

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 05. 01

国際調査報告の発送日

05.06.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JJP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高崎 久子



4G 9830

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP, 6-183727, A (東ソー株式会社) 5. 7月. 1994 (05. 07. 94) , 全文 参照 (ファミリーなし)	16 1-15, 17-24
X A	JP, 61-72621, A (東亜燃料工業株式会社) 14. 4月. 1986 (14. 04. 8 6), 全文参照 (ファミリーなし)	16 1-15, 17-24
X A	EP, 778076, A1 (Institut Francais du Petrole) 11. 6月. 1997 (11. 0 6. 97), 請求項 1, 請求項 3 参照 & JP, 09-173799, A, 請求項 1, 請 求項 3 参照 & US, 6140263, A, 請求項 1, 請求項 3 参照	16 1-15, 17-24
A	JP, 5-146684, A (株式会社日鉱共石) 15. 6月. 1993 (15. 06. 93) , 全文参照 (ファミリーなし)	1-24

## 第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-6に記載の発明は、水熱環境下でも破壊することなくその上にゼオライト膜を形成することができ、その後もゼオライト膜を破壊することなく膜の機能を保持することができる膜を形成することを目的とする。ゼオライト成形体、ゼオライト積層体、又は、それらの製造方法に係るものである。請求の範囲7-15に記載の発明は、クラックを発生させることなくその上にゼオライト膜を形成、維持できるとともに、ガス分離膜や、浸透気化膜として用いた場合に、圧力損失の減少及び機械的強度の向上を目的とするものである。請求の範囲16-24に記載の発明は、ゼオライト成形体を均質なものとし、圧力損失の減少及び機械的強度の維持向上を目的とするものである。従って、請求の範囲全体にわたって解決しようとする課題が同一とは言えず、請求の範囲1-24は単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。